

SÉRIE A, N° 1594

N° D'ORDRE :

2460

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

(Diplôme d'État)

PAR

Clément COURTY

Licencié ès Sciences

Pharmacien de la Faculté de Paris.

1^{re} THÈSE. — Mesures magnéto-chimiques sur quelques Substances minérales, organiques et biologiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenue le 31 Octobre 1935, devant la Commission d'Examen :

MM. G. BERTRAND, *Président.*

P. PASCAL,
M. CURIE, } *Examinateurs.*

Librairie L. RODSTEIN
17, rue Cujas, PARIS (V^e)

1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1594

N° D'ORDRE :

2460

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

(Diplôme d'État)

PAR

Clément COURTY

Licencié ès Sciences

Pharmacien de la Faculté de Paris.

1^{re} THÈSE. — Mesures magnéto-chimiques sur
quelques Substances minérales, organiques et bio-
logiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenue le 31 Octobre 1935, devant la Commission d'Examen :

MM. G. BERTRAND, *Président.*

P. PASCAL,

M. CURIE,

} *Examineurs.*

Librairie L. RODSTEIN
17, rue Cujas, PARIS (V^e),

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen . . . C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERRET.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Emile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T Chimie biologique.	A. DEBIERNE . . .	T Radioactivité.
M. CAULLERY . . .	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR . . .	T Physique (P. C. B.).
G. URBAIN . . .	T Chimie générale.	L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.
Emile BOREL . . .	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Jean PERRIN . . .	T Chimie physique.	M. JAVILLIER . . .	Chimie biologique.
H. ABRAHAM . . .	T Physique.	L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.
E. CARTAN . . .	T Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
M. MOLLIARD . . .	T Physiologie végétale.	F. PICARD . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE . . .	T Physiologie générale.	Henri VILLAT . . .	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT . . .	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB . . .	T Géologie.
A. COTTON . . .	T Recherches physiques.	P. PASCAL . . .	T Chimie minérale.
J. DRACH . . .	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M. FRÉCHET . . .	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY . . .	T Enseignement de physique.	E. ESCLANGON . . .	T Astronomie.
Charles PÉREZ . . .	T Zoologie.	Mme RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
Léon BERTRAND . . .	T Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN . . .	T Mécanique physique et expérimentale.
P. PORTIER . . .	T Physiologie comparée.	FOCH . . .	Mécanique expérimentale des fluides.
E. RABAUD . . .	T Biologie expérimentale.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
M. GUICHARD . . .	Chimie minérale.	De BROGLIE . . .	T Théories physiques.
Paul MONIEL . . .	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	CHRETIEN . . .	Optique appliquée.
P. WINTREBERT . . .	T Anatomie et histologie comparées.	P. JOB . . .	Chimie générale.
L. BLARINGHEM . . .	T Botanique.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
O. DUBOSQ . . .	T Biologie maritime.	PRENANT . . .	Zoologie.
G. JULIA . . .	T Application de l'analyse à la Géométrie.	VILLEY . . .	Mécanique physique et expérimentale.
C. MAUGUIN . . .	T Minéralogie.	BOHN . . .	Zoologie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY . . .	Pétrographie.	COMBES . . .	Botanique.
H. BÉNARD . . .	T Mécanique expérimentale des fluides.	GARNIER . . .	Calcul différentiel.
A. DENJOY . . .	T Calcul différentiel et calcul intégral.	PÉRÉS . . .	Mécanique des fluides.
L. LUTAUD . . .	T Géographie physique et géologie dynamique.	HACKSPILL . . .	Chimie (P. C. B.).
Eugène BLOCH . . .	T Physique théorique et physique céleste.	LAUGIER . . .	Physiologie générale.
G. BRUHAT . . .	Physique.	TOUSSAINT . . .	Technique Aéronautique.
E. DARMOIS . . .	Physique.	M. CURIE . . .	Physique (P. C. B.).
		G. RIBAUD . . .	T Hautes températures.
		CHAZY . . .	T Mécanique rationnelle.
		GAULT . . .	Chimie (P. C. B.).
		CROZE . . .	Physique.
		DUPONT . . .	T Théories chimiques.
		LANQUINE . . .	Géologie.
		VALNOIR . . .	Mathématiques.

Secrétaire . . . A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MES MAÎTRES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

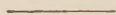
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
PRÉSIDENT DE L'ACADÉMIE D'AGRICULTURE
DE FRANCE

A MONSIEUR CHARLES CHENEVEAU

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
ANCIEN MAÎTRE DE CONFÉRENCES ADJOINT
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Très respectueux hommage

A MES CHERS DISPARUS



A MON PERE



A MA PETITE FAMILLE

INTRODUCTION

Les progrès rapides de la chimie font entrevoir un jour proche où le chimiste exigera du commerce des produits rigoureusement purs.

Actuellement le « chercheur » n'a pas confiance et est obligé de vérifier les puretés « garanties ».

Au Laboratoire de recherches de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris, M. le professeur Gabriel Bertrand a montré, dans nombre de recherches, la nécessité de purifier *tous* les réactifs qu'on utilise, ce qui n'est pas toujours facile à faire et surtout à contrôler.

Il importe donc d'établir, pour chaque substance, un critérium de pureté acceptable et il nous a paru intéressant d'étudier l'appareil si commode de Curie et Chéneveau qui pourrait servir utilement la Science dans ce sens, tout au moins pour se mettre à l'abri des traces de fer.

Pour les substances organiques, les nombreux et sûrs travaux de M. le professeur P. Pascal ont montré que l'additivité magnéto-chimique était un fait acquis, et déjà l'on peut voir par le magnétisme, parallèlement aux études d'indices de réfraction, la constitution des corps.

Le présent travail, fruit de cinq années d'efforts, comporte onze chapitres et une conclusion :

Chapitre premier. — Classification des substances au point de vue de leurs propriétés magnétiques.

Chapitre II. — Description et théorie de l'appareil utilisé.

Chapitre III. — Etude personnelle de l'instrument en se basant sur les mesures des constantes magnétiques des liquides.

Chapitre IV. — Mesure des coefficients d'aimantation des liquides sans utiliser la pesée.

Chapitre V. — Etude magnétique de quelques solides pulvérisés.

Chapitre VI. — Nouvelle méthode de mesure des coefficients d'aimantation des solides.

Chapitre VII. — Quelques essais sur les solutions.

Chapitre VIII. — Magnétisme des oxydes de fer. Etat actuel de la question.

Chapitre IX. — Essai de dosage magnétique du fer dans le citrate ferrique.

Chapitre X. — Application de ce qui précède au microdosage du fer dans le sang.

Chapitre XI. — Microdosage du fer dans le sang en présence de phosphates minéraux.

Indépendamment de mes deux Maîtres respectés, M. le professeur Gabriel Bertrand et M. Charles Chéneveau, auxquels je dédie ce travail, je tiens à remercier tout d'abord M. Faivre-Dupaigre, inspecteur général de l'Enseignement secondaire qui, en me déléguant à Paris, m'a permis de faire ce travail; M. le professeur P. Pascal qui m'a encouragé dans cette voie;

MM. les membres du Comité consultatif de la Caisse nationale des Sciences pour la subvention qu'il m'ont fait accorder;

M. le professeur Ch. Besnard, du Lycée Buffon.

Je remercie aussi mes camarades du Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris et de l'Institut Pasteur, où ce travail a été terminé, pour l'accueil cordial qu'ils m'ont réservé et pour les conseils autorisés qu'ils m'ont donnés dans ce laboratoire où les soins les plus méticuleux sont à la base de toute recherche.

CHAPITRE PREMIER

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES AU POINT DE VUE DE LEURS PROPRIETES MAGNETIQUES

Quand on place une substance quelconque devant un aimant, il se produit toujours une attraction ou une répulsion.

L'attraction est bien connue de tout le monde lorsqu'il s'agit du fer parce qu'elle est énergique, mais dans d'autres circonstances il faut user d'artifices pour la mettre en évidence.

Substances ferromagnétiques. — Suspendons un petit cube de nickel à un fil souple de nichrome par exemple de manière à ce que le lingot soit à quelques centimètres en avant d'un pôle d'électro-aimant. Envoyons le courant dans l'électro, aussitôt le cube est attiré. Coupons le courant et chauffons le cube au rouge sombre, cessons de chauffer et rétablissons aussitôt le courant, visiblement l'attraction ne se manifeste pas, au bout de quelques minutes, lorsque la température est passée au-dessous de 320° , elle apparaît à nouveau.

Cette expérience, qui réussit bien avec le nickel, réussit aussi avec le fer à condition de chauffer au delà de 775° .

Ces deux métaux sont dits « ferromagnétiques ».

Leur « ferromagnétisme » qui se traduit par une attraction *visible* à froid disparaît à partir d'une certaine température dite « point de Curie », 320° pour le nickel, 775° pour le fer, attraction réapparaissant au refroidissement.

En réalité, au delà du point de Curie il y a encore une attraction, mais elle est très faible et pas visible dans ces conditions, elle caractérise un autre état magnétique dit « paramagnétisme » qui apparaît lorsque disparaît le ferromagnétisme.

Chacun sait qu'un morceau d'acier qui a touché un aimant conserve son aimantation et que le fer doux ne semble pas la conserver. Pourtant, toute substance ferromagnétique, et le fer doux en particulier, après avoir subi une première aimantation, conserve toujours, malgré les apparences, une partie de cette aimantation. On dit qu'elle a de l'*hystérésis*.

Attraction énergétique à froid, existence d'un point de Curie marquant le passage du ferro- au paramagnétisme, conservation d'un résidu d'aimantation après action d'un champ magnétique, donc hystérésis, caractérisent les substances ferromagnétiques.

Parmi ces substances, comprenant en outre l'acier, la fonte et les alliages de fer, il n'y a que trois corps simples : *le fer*, *le cobalt*, *le nickel* de numéros atomiques 26, 27, 28, donc voisins dans la classification périodique.

Substances paramagnétiques. — Suspendons par un fil long et fin devant les pièces polaires biseautées¹ d'un électro-aimant, un tube à essais contenant de l'air liquide. Etablissons le courant, le tube est visiblement attiré. L'attraction est plus énergique avec l'oxygène liquide et elle n'a pas lieu avec l'azote liquide.

L'oxygène (qui confère à l'air cette propriété) ne peut pas, quoique attiré violemment à froid, être classé parmi les substances ferromagnétiques; car s'il s'aimante dans un

1. Ainsi le champ n'est pas uniforme.

champ, il ne conserve plus rien de son aimantation à la sortie, *il ne présente pas d'hystérésis*. De plus il n'existe pas pour ce corps de point de Curie bien qu'à la vérité, devenu gazeux, l'attraction n'est plus visible dans les conditions ci-dessus, cela tient à ce que la masse de gaz mise en jeu est incomparablement plus faible à l'état gazeux.

On dit que l'oxygène est « paramagnétique ».

Les substances ferromagnétiques sont aussi paramagnétiques au delà du point de Curie, mais redeviennent ferromagnétiques au-dessous de ce point; elles ne sont donc « para » que *dans une zone de température particulière*.

Parmi les corps simples nous trouvons 32 éléments sur 92 qui sont paramagnétiques, les voici avec leur symbole et le numéro atomique :

Li (3), O (8), Na (11), Mg (12), K (19), Ca (20), Ti (22), V (23), Cr (24), Mn (25), Rb (37), Y (39), Nb (41), Mo (42), Ru (44), Rh (45), Pd (46), Sn (50), Cs (55), Ba (56), La (57), Ce (58), Pr (59), Nd (60), Er (68), Ta (73), W (74), Os (76), Ir (77), Pt (78), Th (90), U (92).

Tout corps paramagnétique placé dans un champ magnétique non uniforme est attiré vers les régions où le champ est le plus intense, mais ne présente pas d'hystérésis.

Remarquons que les attractions dues au paramagnétisme, oxygène liquide mis à part, sont extrêmement faibles. Nous verrons qu'avec la balance magnétique Curie-Chéneveau elles sont mises en évidence qualitativement et quantitativement.

Substances diamagnétiques. — A l'heure actuelle, tous les corps qui ne sont ni ferro- ni paramagnétiques sont dits « diamagnétiques ». Placées devant les pièces polaires biseautées d'un

électro-aimant, les substances diamagnétiques sont repoussées vers les régions où le champ est le plus faible. Cela est facile à voir avec le bismuth qui possède cette propriété au degré le plus élevé. Cette répulsion est due au fait que les corps diamagnétiques s'aimantent *en sens contraire* du champ dans lequel ils sont plongés.

Comme les paramagnétiques, ils ne présentent pas d'hystérésis, cependant les répulsions diamagnétiques sont plus difficiles à voir que les attractions paramagnétiques dans les mêmes conditions; cela est dû à l'extrême faiblesse des constantes diamagnétiques. La balance Curie-Chéneveau permet encore de les apprécier en grandeur et en sens.

Répulsion vers les régions faibles d'un champ magnétique non uniforme et pas d'hystérésis sont les caractéristiques des substances diamagnétiques.

Constantes magnétiques. — Les physiciens ont l'habitude de définir l'aimantation prise par une substance par une grandeur dite « moment magnétique ».

Que la substance soit ferro, para, ou diamagnétique, placée dans un champ aimantant, elle prend un « moment » qui la caractérise.

Autrefois on admettait qu'un petit aimant rectiligne de longueur l était caractérisé par l'existence de deux « masses magnétiques » égales et de signes contraires $+a$ et $-a$, placées aux deux extrémités et le moment magnétique M de l'aimant s'écrivait :

$$M = a l$$

ce qui permettait de se faire une idée de cette grandeur.

L'hypothèse de l'existence de « masses magnétiques » est de plus en plus abandonnée, mais pour la compréhension de ce qui suit nous pouvons encore respecter cette vieille définition.

Un petit aimant élémentaire de volume dv et de masse dm et possédant un moment magnétique dM peut aussi être considéré d'un autre point de vue :

On appelle « intensité d'aimantation » I de cet aimant la quantité :

$$I = \frac{dM}{dv}$$

C'est en somme le moment magnétique de l'unité de volume de substance constituant l'aimant.

On appelle « aimantation spécifique » σ de l'aimant la quantité :

$$\sigma = \frac{dM}{dm}$$

c'est le moment magnétique de l'unité de masse de substance constituant l'aimant.

De sorte que toute substance introduite dans un champ magnétique prend une intensité d'aimantation I et une aimantation spécifique σ qui l'une et l'autre caractérisent la substance dans le champ donné.

Reste à savoir comment ces grandeurs et par suite le moment sont liés à l'intensité du champ aimantant.

Pour les substances ferromagnétiques il n'y a pas proportionnalité entre I , σ et l'intensité H du champ aimantant.

On sait, en effet, que si on fait croître H , I et σ croissent d'abord assez vite, puis tendent vers une limite de saturation de la substance et rien ne sert d'accroître le champ; I et σ

sont alors invariables. On sait également qu'à la décroissance du champ il y a une inertie de la matière qui explique l'hystérésis et le magnétisme résiduel.

Il n'en est pas de même pour les *substances para et diamagnétiques*.

Si $H_1, H_2, H_3, \dots, H_n$ désignent les intensités de plusieurs champs magnétiques uniformes successifs; si $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \dots \sigma_n$ sont les intensités d'aimantation et aimantations spécifiques que prennent ces substances plongées dans ces champs respectifs, on a :

$$\frac{I_1}{H_1} = \frac{I_2}{H_2} = \frac{I_3}{H_3} = \dots = \frac{I_n}{H_n} = C^{te} = \kappa$$

$$\frac{\sigma_1}{H_1} = \frac{\sigma_2}{H_2} = \frac{\sigma_3}{H_3} = \dots = \frac{\sigma_n}{H_n} = C^{te} = \chi$$

Ces constantes κ et χ sont dites :

Susceptibilité magnétique : κ

Coefficient d'aimantation : χ

Elles sont caractéristiques de ces substances au même titre que les points de fusion, d'ébullition et d'autres constantes physiques.

Il résulte de tout cela qu'étant donné un champ magnétique uniforme d'intensité H , si on plonge dans ce champ une substance para ou diamagnétique de susceptibilité κ et de coefficient d'aimantation χ , elle prendra un moment magnétique qui s'écrira alors :

$$M = Iv = \kappa Hv$$

ou bien :

$$M = \sigma m = \chi Hm$$

v et m étant le volume et la masse de substance.

Le moment magnétique pris par une substance dans un champ magnétique donné est pour des dimensions données d'autant plus grand que son coefficient d'aimantation χ ou sa susceptibilité κ sont plus grands.

De ces deux équations à même premier membre, on tire :

$$\kappa v = \chi m$$

$$\kappa = \chi \frac{m}{v} = \chi D$$

D étant la densité *absolue* de la substance.

Cette relation :

$$\kappa = \chi D \quad \text{ou} \quad \chi = \frac{\kappa}{D}$$

constitue la base de tout ce qui suit et en particulier du chapitre IV.

P. Curie(1) a montré que pour les substances paramagnétiques le coefficient d'aimantation χ variait avec la température. Si χ_T est ce coefficient à la température absolue T , on a :

$$\chi_T = \frac{C}{T}$$

C étant la « constance de Curie ». Par contre chez les substances diamagnétiques le coefficient est indépendant de la

température. Trois substances font cependant exception à la règle : l'antimoine, le bismuth et le graphite, pour lesquelles χ décroît quand la température croît.

Par convention on affecte du signe + les constantes magnétiques « para » et du signe — les constantes « dia ». De plus, comme ces constantes χ et κ sont très petites, on les multiplie par un million, de sorte que dans ce qui suit il sera toujours question de $10^6 \chi$ et $10^6 \kappa$.

En particulier nous écrirons pour l'eau diamagnétique :

$$10^6 \chi = - 0,72$$

et pour l'oxygène paramagnétique :

$$10^6 \chi = + 106,2.$$

Magnétisme d'une substance. — Pour nous résumer, disons qu'étant donnée une substance placée dans un champ non uniforme, pour déterminer la nature du magnétisme qu'elle prend, deux cas peuvent se présenter :

Premier cas. — La substance est attirée vers les régions où le champ est maximum.

a) La substance est attirée violemment, chauffée elle présente un point de Curie, elle présente de l'hystérésis : *substance ferromagnétique.*

En outre on peut vérifier le manque de proportionnalité entre I , σ et H .

b) La substance est attirée faiblement, pas de point de Curie, mais décroissance lente de cette attraction quand la

température croît en raison de la décroissance de χ , pas d'hystérésis, proportionnalité entre I , σ et H : *substance paramagnétique*.

Vérifier cependant que par refroidissement la substance ne devient pas ferromagnétique.

Deuxième cas. — La substance est repoussée vers les régions où le champ est le plus faible, pas d'hystérésis, proportionnalité entre I , σ et H , pas de variation en général de χ avec la température : *substance diamagnétique*.

Théorie de Langevin. — Si on remarque que dans la classification périodique des éléments les trois ferromagnétiques sont voisins, que le bismuth et l'antimoine (exception des dia-) sont dans la même colonne verticale, on conçoit qu'il puisse exister une relation entre la constitution de la matière et le magnétisme.

La théorie électronique de la constitution des atomes et la théorie d'Ampère sur les courants particuliers, aujourd'hui classiques, ont permis à Langevin de bâtir une hypothèse sur l'existence du diamagnétisme(2).

Nous avons déjà vu que 57 des éléments sont diamagnétiques, or d'après ce savant tous les corps seraient diamagnétiques. Le paramagnétisme et même le ferromagnétisme seraient superposés au diamagnétisme fondamental dans les substances de ces catégories. Le ferro- et le paramagnétisme masquent le diamagnétisme en raison de la disproportion qui existe entre les constantes magnétiques, ferro- et para-, et celles dia- incomparablement plus faibles.

Cependant le phénomène de Zeemann prouve que le diamagnétisme sous-jacent existe.

Importance chimique du coefficient d'aimantation. — Le coefficient d'aimantation χ d'une substance est une constante aussi importante que les autres constantes physiques. Si son utilisation ne s'est pas généralisée c'est que sa mesure présente dans certains cas des difficultés sérieuses. Néanmoins, dans ce travail nous avons obtenu sa valeur pour de nombreuses substances avec une approximation suffisante pour les usages que le chimiste peut en faire.

Quant un corps chimique est pur, son coefficient d'aimantation, son χ comme nous dirons quelquefois, est une constante et cela suffirait à donner à ce terme son importance, mais il y a plus :

La masse moléculaire M et la masse atomique A étant également des constantes, les produits de χ par M ou par A sont également des constantes, et P. Pascal¹ appelle coefficient d'aimantation moléculaire le produit $\chi \cdot M$ qu'il désigne par χ_M et coefficient d'aimantation atomique le produit $\chi \cdot A$ qu'il désigne par χ_A .

Or ce savant a démontré dans de nombreux cas qu'il existait une relation d'additivité entre le χ_A des éléments constitutifs de la molécule et le χ_M résultant, les termes de correction, quand il y en a, sont en rapport étroit avec la constitution moléculaire (doubles liaisons, noyaux, etc.).

Nous avons même dans ce travail vérifié ainsi la formule de la nicotine, celle du pyrrol, émis une opinion sur la constitution des sulfocyanates de potassium et d'ammonium.

Enfin, il y a des cas où la connaissance de χ peut amener à concevoir comment un élément existe dans une substance.

1. Les références bibliographiques seront citées plus loin.

C'est ainsi que l'oxygène, qui est paramagnétique, conserve son paramagnétisme dans un mélange, mais est diamagnétique dans les combinaisons organiques ; or, nous avons constaté par la connaissance du χ que dans la nicotine brunie par l'oxygène cet élément est en solution dans l'alcaloïde liquide et non en combinaison et ce fait peut même être envisagé comme la base d'une méthode de dosage possible de l'oxygène gazeux.

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET THEORIE DE L'APPAREIL DE P. CURIE ET C. CHENEVEAU DIT « BALANCE MAGNETIQUE » ET CONSIDERATIONS DES AUTEURS QUI L'ONT UTILISE.

Historique. — C'est après la découverte du radium en 1898 que P. Curie eut l'idée de construire un instrument commode pour les mesures magnétiques.

Ce savant avait soutenu en 1895, une admirable thèse sur les propriétés magnétiques des corps et il voulait maintenant déterminer les propriétés magnétiques du radium avec un instrument facile à manier.

L'appareil qu'il avait utilisé pour sa thèse était installé au laboratoire du professeur Dommer à l'Ecole de physique et chimie industrielle de la Ville de Paris et n'était pas aisément transportable. C'est alors que M. Chénaveau, sur ses conseils, réalisa le premier modèle de balance magnétique à manivelle présenté à la Société française de physique le 3 avril 1903.

Le 19 avril 1906 le deuxième modèle sans manivelle fut présenté à la même société par le même auteur.

Description et théorie du premier appareil de P. Curie. — Un électro-aimant de Faraday dont les axes des deux bras formaient un certain angle créait dans la région du point O

(fig. 1) un champ magnétique non uniforme. Ce point O était sur la droite xx' intersection du plan horizontal passant par les axes des bras de l'électro-aimant (plan de la figure) et du plan de symétrie vertical.

Curie avait étudié par les phénomènes d'induction la variation de l'intensité H_y du champ magnétique dirigé suivant Oy (par raison de symétrie) pour une intensité du courant donnée, le long de la droite xx' , puis la dérivée de H_y par rapport à cette droite.

Les courbes représentant les variations de H_y de $\frac{dH_y}{dx}$ et du produit $H_y \frac{dH_y}{dx}$ (fig. 1) obtenus par ce savant montrent qu'au point de O le produit $H_y \frac{dH_y}{dx}$ est maximum.

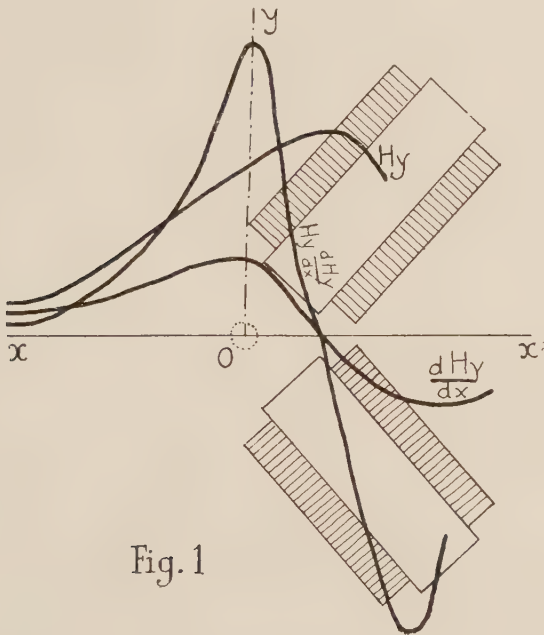


Fig. 1

Or on sait qu'une substance de masse m d'aimantation spécifique σ placée en un point quelconque de la droite xx' serait soumise à une force f :

$$f = m \sigma \frac{dHy}{dx}$$

Mais comme on a :

$$\sigma = \chi Hy$$

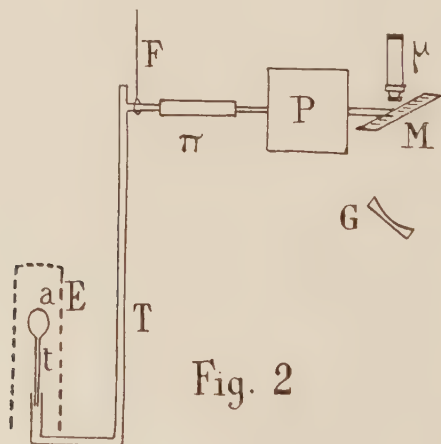
il vient :

$$f = m \chi Hy \frac{dHy}{dx}$$

équation qui permet de mesurer χ en mesurant f et qui légitime le choix du point O pour placer le corps à étudier comme le faisait Curie.

Remarquons que par le fait que f est maximum au point O, cette fonction ne varie pas beaucoup de part et d'autre de ce point, ce qui laisse une certaine liberté à l'expérimentateur pour placer le corps à étudier qui peut, par suite, avoir un volume appréciable pourvu qu'il soit centré sur le point O.

Pour mesurer f l'auteur utilisait le dispositif suivant (fig. 2).



La substance était enfermée dans une ampoule a fixée à une tige de porcelaine l mastiquée dans un tube T métallique. Ce tube soudé à une branche horizontale munie d'un plateau π , d'une palette verticale d'aluminium P servant d'amortisseur à air et d'un micromètre horizontal M constituait l'équipage mobile que soutenait un fil de torsion F.

Pour assurer l'équilibre on mettait des poids sur π et on mesurait les rotations en visant le micromètre M (éclairé par le miroir G) avec un microscope μ . Un four électrique E à double fil pour ne pas créer de champ magnétique parasite coiffait l'ampoule et le tout était enfermé dans une caisse en bois tapissée intérieurement d'étain mis au sol avec toutes les pièces métalliques fixes de la charpente.

Description et théorie du premier modèle de balance magnétique Curie-Chéneveau. — Ce premier modèle était constitué par un aimant annulaire à entrefer étroit et à pôles biseautés NS (fig. 3) supporté par un chariot C susceptible de coulisser perpendiculairement au plan de l'aimant grâce à une vis sans fin et sa manivelle V. Dans l'entrefer on mettait l'extrémité d'un tube de verre l contenant la substance à examiner. Ce tube était solidaire d'un fléau en aluminium TT soutenu en O par un fil de torsion. Un contrepoids en laiton P et un cavalier d'aluminium p assuraient l'horizontalité du fléau. Les angles étaient appréciés également au microscope M braqué sur le micromètre m qu'éclairait le miroir A.

Pour amortir les oscillations deux palettes d'aluminium B solidaires du fléau plongeaient dans le liquide visqueux du récipient fixe D¹.

1. Curie avait, en effet, remarqué l'insuffisance de l'amortissement à air dans son premier appareil, même en plaçant de part et d'autre de la palette P deux autres palettes fixes très près l'une de l'autre.

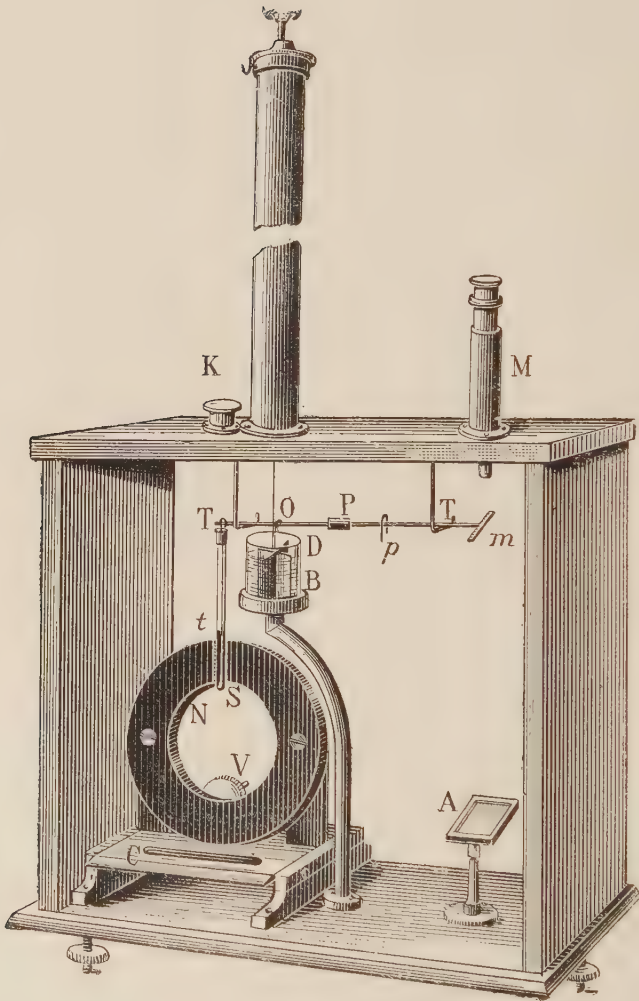


Fig. 3

Ce premier modèle était dans son ensemble la reproduction de celui de Curie avec un aimant mobile à champ fixe en lieu et place de l'électro-aimant immobile à champ variable. La théorie en est d'ailleurs la même, à cela près que $H_y \frac{dH_y}{dx}$ n'étant pas connu, on ne peut faire que des mesures relatives avec un corps de comparaison qui est généralement l'eau.

Cependant remarquons que nous avons ici deux points pour lesquels $H_y \frac{dH_y}{dx}$ passe par un maximum, ces deux points étant situés de part et d'autre de la ligne des pôles de l'aimant dans le plan de la figure. Dans l'entrefer, région où les plans polaires sont parallèles, le champ étant uniforme, ce produit est nul.

Soit alors l'aimant en position (1) et se déplaçant dans le sens de la flèche vers (2) (fig. 4) t est le tube, O la trace du fil de torsion, m le micromètre.

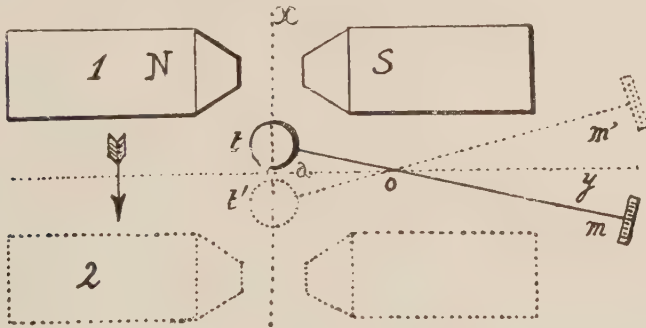


Fig. 4

Si le tube est diamagnétique, son diamagnétisme l'emportant sur le paramagnétisme de l'air qui le remplit, il est re-

poussé, va en t' lorsque le premier maximum de $H_y \frac{dH_y}{dx}$ est venu en coïncidence avec lui, puis, étant balayé par le champ uniforme, il revient sensiblement à sa position de départ ; mais l'aimant continuant sa translation, nouvelle répulsion vers t cette fois, lorsqu'il y a coïncidence avec le deuxième maximum, et enfin retour à l'équilibre initial.

Le micromètre a donc décrit l'arc de cercle mm' qui mesure l'écart dû au tube plein d'air et que nous désignerons toujours par Δ'' réservant à l'écart dû au tube plein d'eau le symbole Δ' et Δ pour l'écart dû au tube plein de substance.

Mesure d'un coefficient χ d'aimantation. — On fait six déterminations :

- 1° On pèse le tube vide¹ ;
- 2° On le soumet à une mesure magnétique ce qui donne Δ'' ;
- 3° On le remplit d'eau jusqu'au trait de repère marquant la hauteur utile et on pèse l'ensemble ;
- 4° On mesure l'écart dû au tube et à l'eau soit Δ' ;
- 5° On remplit le tube de substance et on pèse l'ensemble ;
- 6° On mesure l'écart dû au tube et à la substance soit Δ .

On est ainsi en possession de cinq grandeurs : Δ , Δ' , Δ'' et les masses m et m' de substance et d'eau. Quatre cas peuvent alors se présenter :

Premier cas. — Le tube et la substance sont diamagnétiques, on écrit alors :

$$R = \frac{\Delta - \Delta''}{m} \quad (2^1) \qquad R' = \frac{\Delta' - \Delta''}{m'} \quad (2^2)$$

1. C'est-à-dire plein air.

2. Quelquefois on désigne $\Delta - \Delta''$ par d et $\Delta' - \Delta''$ par d' .

on établit le rapport r de ces deux grandeurs :

$$r = \frac{R}{R'}$$

et D désignant la densité de la substance on applique la formule (A), facile à calculer :

$$(A) \quad 10^6 \chi = - 0,72 \left[I + 0,040 \left(1 - \frac{1}{r D} \right) \right]$$

Deuxième cas. — Le tube est diamagnétique, la substance paramagnétique, on pose :

$$R = \frac{\Delta + \Delta''}{m} \quad (1)$$

on conserve pour R' et r les valeurs précédentes et on applique la formule B :

$$(B) \quad 10^6 \chi = + 0,72 \left[I + 0,040 \left(1 + \frac{1}{r D} \right) \right]$$

Troisième cas. — Le tube est paramagnétique, la substance diamagnétique, on a alors :

$$R = \frac{\Delta + \Delta''}{m} \quad (1) \quad R' = \frac{\Delta' + \Delta''}{m'} \quad (1) \quad r = \frac{R}{R'}$$

et on applique la formule A.

1. Quelquefois, on désigne ces différences et sommes de Δ et Δ'' et de Δ' et Δ'' respectivement par d et d' .

Quatrième cas. — Le tube et la substance sont paramagnétiques :

$$R = \frac{\Delta - \Delta''}{m} \quad (1) \quad R' = \frac{\Delta' + \Delta''}{m'} \quad (1) \quad r = -\frac{R}{R'}$$

et on applique la formule B.

Ces formules A et B figurent dans la description de l'appareil avec quelques variantes(3) et (4) par le fait que les auteurs prenaient pour l'eau $-0,79.10^{-6}$ alors que nous prenons le nombre de Sève (5) :

$$10^6 \chi = -0,72$$

Quant aux calculs, ils sont les mêmes avec la même susceptibilité pour l'air :

$$10^6 \chi = +0,029$$

il suffit de se reporter au mémoire des auteurs ou au travail de M^{me} Cotton-Feytis (47).

Considérations des auteurs ayant utilisé ce premier modèle.

— Indépendamment des auteurs qui utilisèrent l'appareil pour étudier le chlorure de radium, on ne trouve dans la littérature que le travail de G. Meslin(6) sur ce premier modèle. Ce savant fait une étude critique de l'instrument et les conclusions qu'il en tire sont indiscutables. J'ai moi-même utilisé ce premier modèle dans un travail précédent(7) et n'ai pu que constater leur absolue exactitude.

1. Voir note page 31.

Voici ces conclusions :

1° L'écart maximum de part et d'autre de la position initiale a toujours lieu pour la même position relative du tube et de l'aimant. Ce sont les deux maxima, évidemment.

2° Il y a avantage, lorsqu'une première mesure a fixé les positions des deux maxima, à ne pas déplacer l'aimant outre mesure de part et d'autre de ces maxima.

3° Pour tous les corps étudiés les écarts à droite et à gauche de la position d'équilibre ont été inégaux. Cette dissymétrie n'a aucune influence sur les mesures

4° On peut faire varier la quantité de substance employée, mais, dans ce cas, il faut que le corps de comparaison occupe le même volume et la même position dans l'entrefer pour que la mesure soit correcte.

5° La sensibilité ne variant que si on change le fil de torsion, il y a avantage pour mesurer les écarts du tube vide à utiliser une grande sensibilité. On mesure ensuite l'écart du tube avec l'eau pour cette grande sensibilité, ce qui donne un rapport :

$$\varepsilon = \frac{\Delta'}{\Delta''}$$

qui se conserve avec les sensibilités plus faibles.

Dès lors, avec un fil plus gros on ne mesure pas Δ'' sur lequel on commettrait une grosse erreur, mais Δ' , et on déduit Δ'' par ε .

6° L'appareil présente un gros inconvénient : la rotation de la vis d'entraînement, cause des trépidations qui font osciller le fléau et l'entraînent même systématiquement même en opérant par fractions de tours et arrêts intermédiaires qui produisent des heurts.

7° Une septième conclusion due à M. Chéneveau lui-même dit que le changement de fil exige un changement de liquide amortisseur (huile de vaseline et pétrole ou huile de ricin et essence de cèdre) et ces changements ne sont pas toujours très heureux.

Deuxième modèle de balance magnétique Curie-Chéneveau.

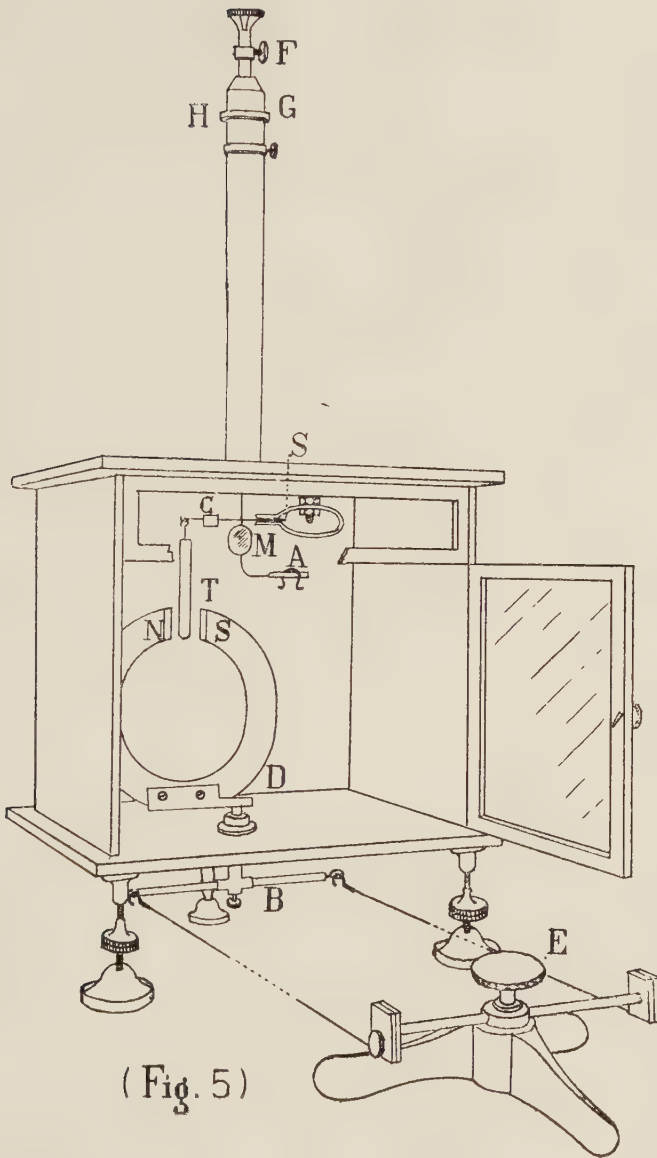
— Il est représenté (fig. 5 et 6) et diffère, on le voit, du premier en ce que :

1° L'aimant est soumis à un mouvement de rotation autour d'un axe D situé sur la même verticale que le fil de torsion. Ce mouvement est communiqué à l'aimant par l'intermédiaire de deux ficelles à fouet, du levier B, et du manipulateur E.

2° L'amortissement est dû aux courants de Foucault qui se développent dans un secteur en cuivre S qui, solidaire du fléau se déplace entre les pôles d'un aimant A orientable (ce qui permet le réglage de l'amortissement).

3° La mesure des angles se fait par la méthode optique avec le miroir concave M.

4° Le fléau qui, dans le premier modèle, était en aluminium est ici en cuivre électrolytique lavé à l'acide chlorhydrique et le mode de suspension du tube est tout différent. Ici il est accroché par son bouchon alors que dans le premier modèle, le tube présentait un rebord qui le retenait dans un anneau d'aluminium superposé à un deuxième anneau maintenant le tube vertical. Ce mode de suspension a fait l'objet d'un article de F.-E. Hoare(8). Cet auteur utilise un bouchon en laiton dont une partie est recouverte d'un tube de caoutchouc et le haut du tube est de section carrée pour que le



(Fig. 5)

bouchon soit toujours placé de la même manière. Par ce procédé il a sur l'échelle des écarts qui ne varient pas de 0 mm. 5 pour 10 cm. d'écart total¹.

Le premier auteur ayant utilisé le nouveau modèle fut le Dr Francina, en 1906, dans sa thèse de médecine(9), puis de nombreux savants mentionnent s'en être servis. Citons Ivan Shukoff(10), Urbain et Jantsch(11), P. Pascal(12), M^{lle} E. Feytis(13), Hanriot et Raoult(14), Ruby Walach(15), Sir Robert Hadfield et Ch. Geneau en collaboration avec C. Chéneveau(16), Leroux(17), Canac et Tassilly(18), M^{lle} S. Veil(19), etc...

Quelques-uns ont étudié la sensibilité. D'après P. Pascal, on peut obtenir le 1/150^e, M. Chéneveau compte sur 1/100^e pour les bonnes mesures et 2/100^e pour les mauvaises(20). Pour les solides Urbain croit qu'on ne peut pas dépasser 2,5/100.

Nous avons trouvé dans un mémoire de M. Wolfers(21) et dans la thèse de M. Grenet(22) quelques remarques intéressantes.

Tout d'abord M. Wolfers utilise l'appareil après lui avoir fait subir trois modifications :

1^o Les leviers de transmission sont remplacés par des poulies pour démultiplier les mouvements du manipulateur ;

2^o Pour permettre un réglage précis l'équipage porte une longue aiguille dont la pointe peut être superposée à un repère ;

3^o Les lectures se font à l'aide d'un miroir plan dans lequel on vise avec une lunette à réticule l'image d'une échelle graduée horizontale.

L'introduction d'une aiguille de réglage causa des pertur-

1. Voir la note 2. page suivante.

bations, car elle était en laiton. L'auteur prit alors une aiguille en os et ne constata aucune perturbation si ce n'est une hystérésis mécanique dont nous avons vérifié l'exactitude¹.

D'après ce même auteur, les fils de torsion métalliques en laiton, argent, bronze écroui sont inutilisables, des fils de quartz donnent par contre une fidélité remarquable avec des erreurs ne dépassant pas 0 mm. 05 pour des écarts de l'ordre de 2 centimètres au maximum².

Discutant l'amortissement, M. Wolfers place l'aimant amortisseur de façon à rendre juste apériodique le mouvement de l'équipage. « Dans ce cas, dit-il, on est dans de bonnes conditions pour toutes les mesures et l'action de l'amortisseur n'intervient plus³. »

Discutant de la position du tube et du tassement des poudres l'auteur dit⁴ : « Le tassement de la substance n'a aucune influence. » Enfin il constate que le point d'application de la résultante des forces magnétiques n'est pas le même pour le tube plein et pour le tube vide, mais l'erreur que cela peut entraîner est négligeable et une correction serait illusoire. On ne peut atteindre, dit-il, une précision supérieure à 1 % en utilisant des tubes en quartz. Enfin pour prévenir les attractions

1. Voir plus loin : « Recherches personnelles. Ecarts en fonction de la position de l'aimant », p. 46 : Marche de la mesure elle-même.

2. Personnellement, avec des fils de platine recuits de 0 mm. 10 de diamètre, j'ai obtenu des écarts de l'ordre de 500 mm. avec des erreurs de lecture inférieures à 1 millimètre.

3. Il semble cependant qu'une telle apériodicité donne un amortissement excessif et dans nos mesures nous nous sommes placés un peu en deça de cette limite, gardant un peu de liberté aux oscillations. Il suffit d'attendre avant de faire une mesure que le système soit rigoureusement immobile, puis de tirer sur les ficelles avec une extrême lenteur pour éviter les oscillations.

4. Page 6 du mémoire.

électrostatiques, il met dans la cage de la balance un sel radioactif¹.

Quant à M. Grenet, il modifie également l'appareil :

1° il revient à l'électro-aimant (au lieu de l'aimant) mais mobile;

2° il remplace la rotation par la translation et revient ainsi au premier modèle. Les avantages de ce système, dit-il, sont les suivants :

a) plus grande précision : les mouvements de l'électro étant mieux contrôlés au moyen d'une vis qu'au moyen de deux ficelles;

b) moindre influence des défauts de centrage de l'échantillon, ce dernier ne restant pas, pendant la rotation dans le plan de symétrie de l'électro.

3° modification de l'équipage mobile (fig. 6)

Si le système fait avec l'horizon un angle α le bras de levier qui devrait être b est : $b \cos. \alpha + a \sin. \alpha$

Dès lors, en lui donnant la forme II, a est nul et l'horizontalité rigoureuse n'est plus exigée.

4° Il entoure l'échantillon d'un écran métallique pour supprimer les attractions électro-statiques.

Nous faisons des restrictions sur le bien-fondé des modifications 2^e et 3^e.

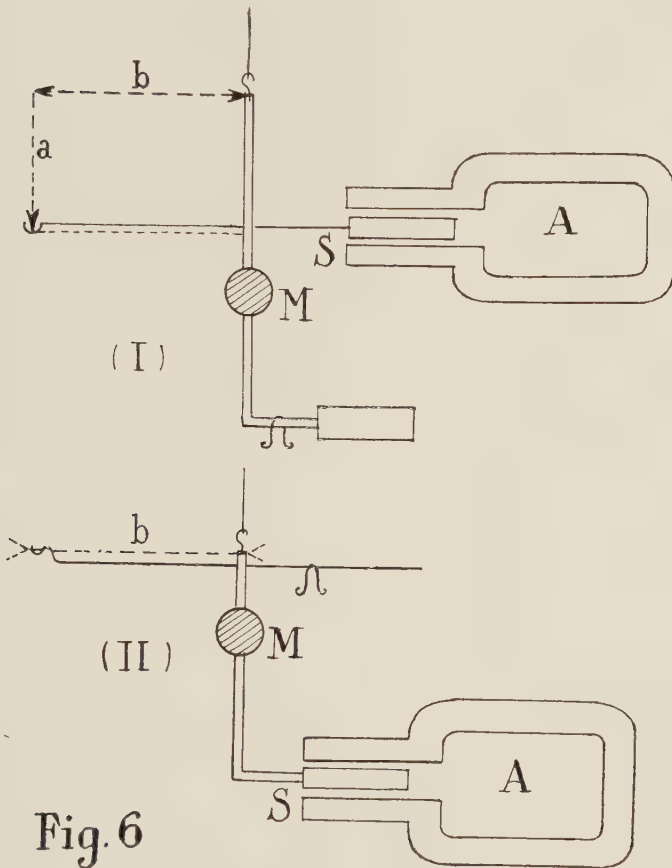
Pour la 2^e modification il suffit de se reporter au travail de Meslin.

Quant à la 3^e, il semble que l'erreur que l'on commet en négligeant l'horizontalité après avoir annulé a est plus grande que si on conserve au système sa forme initiale et si on exige

1. Je tiens à remercier M. Wolfers des confirmations et éclaircissements qu'il a bien voulu me donner par lettre, le 11 mars 1935 sur les remarques qui précèdent.

l'horizontalité rigoureuse de l'équipage, l'erreur la plus importante provenant en effet du placement du tube dans l'entrefer.

Il est clair cependant que si l'horizontalité n'est pas rigou-



reuse, l'erreur commise sur le bras de levier est assez appréciable puisque dans le modèle courant $a=28$ mm, et $b=40$ mm,

Quant à la 4^e modification elle ne nous paraît pas aussi commode que la présence d'un sel radioactif préconisée par Wolfers.

Enfin en décembre 1931, une étude de cet appareil a été faite par Francis W. Gray et John Farquharson(23). Ils ont également apporté des modifications :

1^o Réglage de la suspension :

Dans le modèle courant la tige de laiton qui soutient le fil glisse à frottement doux dans le tube G et peut être coincée par la vis de serrage F. Ce glissement, quand il est nécessaire, ne se fait pas sans à-coups dangereux pour le fil.

Les auteurs ci-dessus font monter ou descendre cette tige par une vis, ce qui est une amélioration.

Toujours pour la suspension entre le fléau et la tige de tout à l'heure ils accrochent le fil par deux crochets dans lesquels le fil est coincé par ses extrémités. Pour un fil de quartz cela s'impose, mais nous n'en voyons pas la nécessité pour un fil métallique, car le moins d'intermédiaires possibles dans un système de torsion est toujours à souhaiter.

2^o Réglage de l'aimant amortisseur.

L'équipage mobile pouvant monter ou descendre de 19 mm. dans leur appareil modifié, les auteurs munissent l'aimant amortisseur de ce même système d'élévation et d'abaissement par vis. Il serait intéressant de savoir si ces mouvements de l'aimant amortisseur ne causent pas de perturbations si on les provoque entre deux mesures à comparer.

3^o Contrôle micrométrique de l'aimant circulaire.

Comme M. Wolfers ils déplacent l'aimant par l'intermédiaire de poulies, mais alors que Wolfers s'est arrangé pour que le centre de gravité de l'aimant soit sur la même verticale que

son axe de rotation, les auteurs ci-dessus utilisent un contre-poids pour équilibrer l'aimant.

4° Protection contre les influences électrostatiques.

Ils utilisent des plaques de cuivre en lieu et place des vitres de la cage et, naturellement, ménagent dans la plaque antérieure une fenêtre pour le passage des rayons lumineux.

Comment peuvent-ils voir si le tube est bien placé dans l'entrefer sans ouvrir la cage?

Une cage de Faraday à claire-voie était mieux indiquée, bien qu'un sel radioactif suffise.

5° Contrôle de la température.

Ils enferment la balance dans une enceinte munie d'une lampe à filament de carbone, qui est la source de chaleur et d'un régulateur de température à toluène qui maintient celle-ci à 2° au-dessus de celle de la salle¹.

6° Enfin les auteurs ont scellé la balance sur une table de pierre. Est-ce bien nécessaire et commode?

Après toutes ces modifications la précision de leurs mesures est du même ordre que celles que j'ai faites sans modifier en quoi que ce soit l'appareil, mais en utilisant des tubes à gros volume dont il sera question plus loin².

Tout récemment Duch(105) dans une étude un peu rapide de l'appareil a préconisé la soudure des boucles extrêmes du fil de torsion sur ses attaches, l'emploi d'un mouvement d'horlogerie uniforme pour l'entraînement du manipulateur et l'emploi d'un petit niveau à bulle fixé sur le fléau et d'une lunette à réticule permettant le repérage précis de la position

1. Celle de la salle était-elle fixe ? Les auteurs n'en parlent pas.

2. Voir pages 67 et 73.

du tube. Grâce à ces perfectionnements, dit-il, la balance donnerait la précision du 1/1000^e.

Cela nous paraît un peu exagéré étant donné qu'un mouvement uniforme du manipulateur ne permet pas de faire des mesures précises. Cinq années d'expérience nous l'ont montré.

CHAPITRE III

ETUDE PERSONNELLE DE L'APPAREIL ET MESURE DES COEFFICIENTS D'AIMANTATION DE QUELQUES LIQUIDES PURS

Dans ce travail nous avons utilisé le deuxième modèle de balance magnétique possédant un fil de platine de 1 /10 de mm. de diamètre et un miroir concave de 1 m. 50 de distance focale. Le champ dans la région uniforme est de 330 gauss. L'usage de tout appareil entraînant deux sortes d'erreurs : celles dues à l'appareil et celles imputables à l'opérateur, nous nous sommes astreints à l'étude des erreurs personnelles.

Ces erreurs ne dépendent que de trois facteurs :

- 1° La suspension du tube;
- 2° La marche de la mesure elle-même;
- 3° Le remplissage du tube.

1° **La suspension du tube.** — Ce mode de suspension très simple (fig. 7) est constitué par un crochet de cuivre électro-

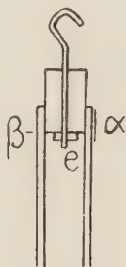


Fig. 7

lytique lavé à l'acide chlorhydrique traversant le bouchon de liège qui ferme le tube et immobilisé par un petit écrou *e* de la même matière. Il est bon de tracer un repère α suivant une génératrice du tube et de placer toujours l'extrémité du crochet face à ce repère, l'enfoncement du bouchon étant toujours le même ce qu'on peut repérer sur un deuxième trait β perpendiculaire au précédent. Si on ne respecte pas cette précaution les écarts Δ dus au tube plein d'air sont entachés d'erreurs assez appréciables comme le montre le tableau suivant :

	<i>Crochet face</i> à α	<i>Crochet à</i> 90° de α	<i>Crochet à</i> 180° de α	<i>Crochet à</i> 270° de α
Tube n° 1	88	90	100	94.5
— 2	73	71	65	70
— 3	87	86	80	74
— 4	76	76	75	75.5
— 5	79	82.5	83.5	82.5
— 6	100	102	92	93

On voit qu'un seul de ces six tubes a donné de bons résultats pour n'importe quelle position du crochet¹.

Dans le chapitre précédent² nous avons vu que Hoare utilisait un bouchon en laiton. Cet alliage ne paraît pas très indiqué étant souvent souillé de traces de fer. Nous avons quelquefois utilisé comme crochet une épingle en laiton. Toutes les fois nos mesures se sont montrées sans signification.

Ayant alors accroché le bouchon seul au fléau, l'expérience

1. Il est bon de s'assurer que le crochet ne tourne pas fou sur le bouchon en traçant sur ce dernier un trait de repère.

2. Page 34.

nous a montré qu'il était par son crochet, la cause d'écarts sans signification.

Mais où la suspension du tube a son importance c'est dans la position de ce dernier dans l'entrefer de l'aimant.

Il faut réaliser ici trois conditions :

1° Le tube doit être exactement dans le milieu de l'entrefer et sa partie utile (depuis le bas jusqu'au trait de repère) doit, en hauteur, occuper exactement la hauteur de l'entrefer.

Ceci ne doit être réalisé qu'en maintenant les génératrices du tube parallèles aux pôles de l'aimant.

2° Le fléau doit être horizontal.

3° La balance doit être sur un plan horizontal.

La première condition est impérative surtout avec un tube de quartz¹. Ainsi un tube vide, le n° 5 du tableau précédent, placé très exactement dans les conditions ci-dessus a donné un écart de 79 millimètres sur la règle. Il y avait entre le tube et les pôles un écart de 2 mm. 75 de part et d'autre mesurés au cathétomètre.

Placé asymétriquement, à 1 mm. 5 du pôle N et à 4 mm. du pôle S, l'écart a été de 93 millimètres, soit une différence de plus de 17%.

Le même tube replacé dans l'entrefer symétriquement sans l'usage du cathétomètre, mais « à l'œil », nous a redonné $\Delta'' = 79$ mm. Le réglage en hauteur a moins d'importance, il suffit que la partie utile du tube occupe à peu près (et l'œil suffit largement à l'apprécier) la hauteur de l'entrefer pour que les écarts soient réguliers.

La deuxième condition est très importante et M. Grenet² l'a si bien vu qu'il a cru bon de modifier le fléau.

1. Voir Wolfers, *op. cit.* (21)

2. Voir *op. cit.* (22).

Cependant si l'on s'astreint à avoir la tranche du secteur S d'amortissement exactement dans le milieu de l'entrefer de l'aimant amortisseur A, l'horizontalité est suffisante et les génératrices du tube sont parallèles aux pôles. Ici encore l'œil suffit, l'expérience nous ayant montré l'inutilité du cathétomètre. D'ailleurs des cavaliers en cuivre permettent d'obtenir ce résultat.

Quant à la troisième condition, elle est très difficile à réaliser car pendant la rotation, si le centre de gravité de l'aimant ne se trouve pas sur la verticale passant par son axe de rotation, un niveau à bulle d'air dénote un écart avec l'horizon. L'expérience nous a montré que cela n'avait pas une grosse importance, car avec un tube, après un certain temps d'usage l'empreinte du tube sur le bouchon facilite grandement le bouchage toujours le même et il n'est pas nécessaire de toucher aux vis de calage de l'instrument une fois l'horizontalité réalisée avant toute série de mesures.

2° **Marche de la mesure elle-même.** — La rotation totale de l'aimant étant sur notre appareil de 72°, nous avons centré le manipulateur sur un cercle gradué et nous avons fragmenté la rotation en 48 portions de 1° 30'.

Les tableaux suivants donnent pour un tube de quartz vide les positions correspondantes du spot sur la règle et de l'aimant repéré sur le cercle gradué.

Ces mesures ont été faites avec une extrême lenteur pour les tableaux 1 et 1bis, un peu plus vite pour les tableaux 2 et 2bis.

2° Le crochet du tube est surchargé d'un cavalier en cuivre pur pesant 0 gr. 282. Les résultats sont consignés dans les tableaux 3 et 3bis :

TABLEAU N° 1. — ALIER. — DURÉE : 1 h. 3 m.

Aimant	Spot	Ecart	Aimant	Spot	Ecart
0	306	0	25	344	+ 38
1	306	0	26	317,5	+ 11,5
2	306	0	27	287	— 19
3	306	0	28	259	— 47
4	306	0	29	239	— 67
5	306	0	30	229	— 77
6	306	0	31	229	— 77
7	306,5	+ 0,5	32	233	— 73
8	307	+ 1	33	239	— 67
9	308	+ 2	34	247	— 59
10	309	+ 3	35	255	— 51
11	310,5	+ 4,5	36	261	— 45
12	313	+ 7	37	269,5	— 36,5
13	316	+ 10	38	282,5	— 24,5
14	319,5	+ 13,5	39	288	— 18
15	324,5	+ 18,5	40	292,75	— 13,25
16	333	+ 27	41	296,75	— 9,25
17	343	+ 37	42	300,5	— 5,5
18	355	+ 49	43	303	— 3
19	368	+ 62	44	303,5	— 2,5
20	381,5	+ 75,5	45	306,25	+ 0,25
21	390	+ 84	46	307	+ 1
22	393,5	+ 87,5	47	307	+ 1
23	393,5	+ 87,5	48	307	+ 1
24	381,5	+ 75,5			

TABLEAU N° 1 bis. — RETOUR. — DURÉE: 1 h. 17 m.

Aimant	Spot	Ecart	Aimant	Spot	Ecart
48	307	0	23	312,25	+ 12,25
47	307	0	22	333,75	+ 26,75
46	307	0	21	371,5	+ 64,5
45	307	0	20	381,5	+ 74,5
44	307	0	19	393,75	+ 86,75
43	306,5	— 0,5	18	393,5	+ 86,5
42	306,25	— 0,75	17	382,5	+ 75,5
41	306	— 1	16	368,25	+ 61,25
40	305,5	— 1,5	15	355,25	+ 48,25
39	305,25	— 1,75	14	346	+ 39
38	304	— 3	13	241	+ 34
37	301,5	— 5,5	12	356	+ 29
36	297,5	— 9,5	11	332,75	+ 25,75
35	296	— 11	10	330,5	+ 23,5
34	291	— 16	9	328	+ 21
33	285	— 22	8	326	+ 19
32	281	— 26	7	321	+ 14
31	269	— 38	6	320,5	+ 13,5
30	263	— 44	5	326	+ 19
29	249	— 58	4	325	+ 18
28	232	— 75	3	325	+ 18
27	228,75	— 78,25	2	325	+ 18
26	228	— 79	1	325	+ 18
25	241	— 66	0	325	+ 18
24	283	— 24			

TAFLEAU N° 2. — ALLER. — DURÉE : 52 MINUTES.

Aimant	Spot	Ecart	Aimant	Spot	Ecart
0	325	0	25	347,75	+ 22,75
1	325	0	26	319	— 6
2	325	0	27	286,5	— 38,5
3	325	0	28	253,75	— 71,25
4	325	0	29	233,5	— 91,5
5	325	0	30	226,5	— 98,5
6	325	0	31	227	— 98
7	325	0	32	231,5	— 93,5
8	325	0	33	240,75	— 84,25
9	325	0	34	247	— 78
10	326	+ 1	35	251,5	— 73,5
11	327,5	+ 2,5	36	262	— 63
12	329	+ 4	37	271	— 54
13	332	+ 7	38	280	— 45
14	335,5	+ 10,5	39	286	— 39
15	340,5	+ 15,5	40	290	— 35
16	346,75	+ 21,75	41	295	— 30
17	356	+ 31	42	297	— 28
18	366	+ 41	43	299	— 26
19	377	+ 52	44	300	— 25
20	389,75	+ 64,75	45	303	— 22
21	397,5	+ 72,5	46	304	— 21
22	400	+ 75	47	304	— 21
23	398	+ 73	48	304	— 21
24	383,25	+ 58,25			

TABEAU N°2 bis. — RETOUR. — DURÉE : 37 MINUTES.

Aimant	Spot	Ecart	Aimant	Spot	Ecart
48	304	0	23	347	+ 43
47	304	0	22	362	+ 58
46	304	0	21	380	+ 76
45	304	0	20	404	+ 100
44	304	0	19	409,5	+ 105,5
43	303,5	— 0,5	18	405	+ 101
42	302	— 2	17	390,5	+ 86,5
41	301,75	— 2,25	16	378	+ 74
40	301	— 3	15	365	+ 61
39	301,5	— 2,5	14	358	+ 54
38	301,25	— 2,75	13	353	+ 49
37	299	— 5	12	349	+ 45
36	296	— 8	11	346	+ 42
35	293,5	— 10,5	10	344	+ 40
34	288	— 16	9	342,5	+ 38,5
33	284,5	— 19,5	8	340,5	+ 36,5
32	280,5	— 23,5	7	340	+ 36
31	269,75	— 34,25	6	338,5	+ 34,5
30	262	— 42	5	338	+ 34
29	252	— 52	4	337	+ 33
28	235	— 69	3	336	+ 32
27	228,25	— 75,75	2	336	+ 32
26	234	— 70	1	336	+ 32
25	254	— 50	0	336	+ 32
24	298	— 6			

TABEAU N° 3. — ALLER. — DURÉE : 1 h. 22 m.

Aimant	Spot	Ecart	Aimant	Spot	Ecart
0	128,5	0	25	191	+ 63,5
1	128,5	0	26	150	+ 21,5
2	128,5	0	27	134	+ 5,5
3	128,5	0	28	104,5	— 24
4	128,5	0	29	67,5	— 61
5	128,5	0	30	52,5	— 76
6	128,5	0	31	51	— 77,5
7	129	+ 0,5	32	55	— 73,5
8	129,5	+ 1	33	61	— 67,5
9	130,5	+ 2	34	69	— 59,5
10	131	+ 2,5	35	79,5	— 49
11	133	+ 4,5	36	89,25	— 39,25
12	135,5	+ 7	37	95	— 33,5
13	138	+ 9,5	38	102	— 26,5
14	141	+ 12,5	39	110	— 18,5
15	145	+ 17,5	40	116	— 12,5
16	157,5	+ 29	41	121	— 7,5
17	165,5	+ 37	42	124,5	— 4
18	173	+ 44,5	43	127	— 1,5
19	186	+ 57,5	44	127,5	— 1
20	195,5	+ 67	45	127,75	— 0,75
21	210,5	+ 82	46	128,5	0
22	215,5	+ 87	47	129,5	+ 1
23	215,5	+ 87	48	131,5	+ 3
24	209	+ 81,5			

TABLEAU N°3 bis. RETOUR. — DURÉE : 1 h. 10 m.

Aimant	Spot	Ecart	Aimant	Spot	Ecart
48	132	0	23	125	— 7
47	132	0	22	157	+ 25
46	132	0	21	183	+ 51
45	132	0	20	206	+ 74
44	132	0	19	215,75	+ 83,75
43	131,5	— 0,5	18	215,75	+ 83,75
42	131,5	— 0,5	17	207	+ 75
41	131	— 1	16	197	+ 65
40	130,5	— 1,5	15	182	+ 50
39	130	— 2	14	173,5	+ 41,5
38	129	— 3	13	163,5	+ 31,5
37	127	— 5	12	157	+ 25
36	126	— 6	11	151	+ 19
35	122	— 10	10	147	+ 15
34	118	— 14,5	9	142,5	+ 10,5
33	114,5	— 17,5	8	140	+ 8
32	108,5	— 23,5	7	137,5	+ 5,5
31	99	— 33	6	136	+ 4
30	84,5	— 47,5	5	134,5	+ 2,5
29	73,5	— 58,5	4	133,5	+ 1,5
28	67,5	— 64,5	3	132,5	+ 0,5
27	52,5	— 79,5	2	131,5	— 0,5
26	50	— 82	1	131,5	— 0,5
25	65	— 67	0	131,5	— 0,5
24	89	— 43			

Le zéro s'est montré plus fidèle dans ces deux mesures puisqu'il est passé de 128,5 à 131,5, 132 et 131,5.

Les courbes suivantes donnent l'allure des déplacements.

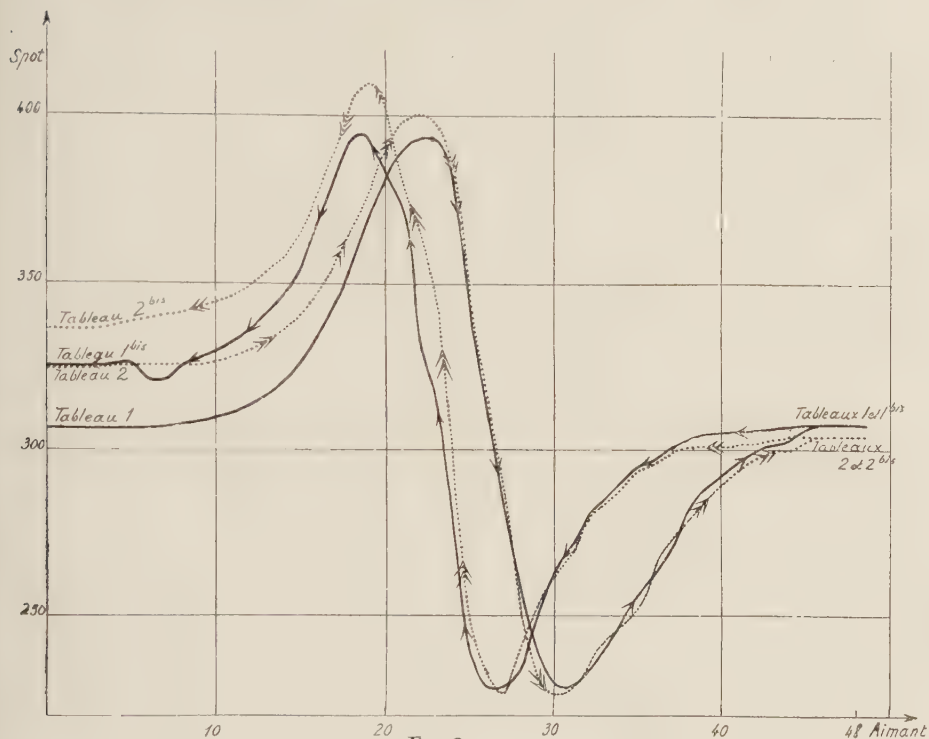


Fig.8

Celles de la figure 8 représentent les positions du spot relatives aux tableaux 1 et 1bis (courbe en trait plein) et aux tableaux 2 et 2bis (courbe en pointillés). Elles sont identiques à celles de Wolfers¹. Elles montrent que les maxima

1. Voir l'étude de l'hystérèse mécanique (21).

ont lieu à l'aller rigoureusement au même point malgré les positions différentes du tube au départ (306 et 325) et rigoureusement au même point au retour (positions de départ du spot presque identiques 304 et 307). Les écarts Δ'' ne diffèrent pas beaucoup : à l'aller (tableau 1) $\Delta'' = 395,5 - 229 = 164,5$ et au retour (tableau 1bis) $\Delta'' = 393,75 - 228 = 165,75$.

Par contre, pour le deuxième cycle (tableaux 2 et 2bis) on a à l'aller $\Delta'' = 400 - 226,5 = 173,5$, au retour $\Delta'' = 409,5 - 228,25 = 181,25$.

Ce deuxième cycle est certainement mauvais. D'ailleurs le premier avait nécessité un travail soutenu de 96 mesures en 2 heures 20 minutes et nécessairement le deuxième cycle s'est senti de l'énerverment inévitable puisque à la fin de ce 2^e cycle on était rendu à la 192^e mesure après 3 heures 49 minutes d'attention soutenue.

Malgré tout le phénomène d'hystérèse mécanique cité par M. Wolfers se trouve vérifié.

Nous nous sommes demandé alors si, alourdissant le système et partant d'un point nettement différent (spot à 128,5 au lieu de 306) les maxima auraient lieu aux mêmes positions de l'aimant. Les tableaux 3 et 3bis ainsi que les courbes de la figure 9 vérifient d'une manière remarquable les faits suivants :

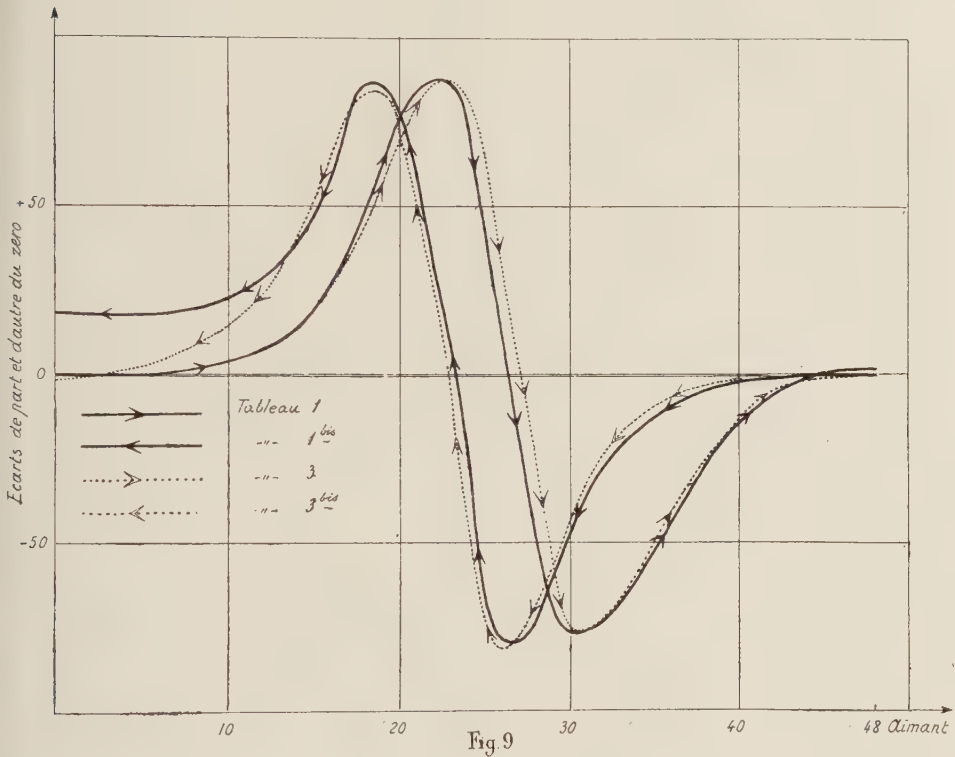
1^o Quelle que soit la position du spot au départ, donc quelle que soit la position initiale du tube par rapport à l'aimant¹, les maxima ont lieu, pour un sens de déplacement de l'aimant, pour les mêmes positions relatives aimant-tube.

2^o Les écarts Δ'' sont aussi indépendants de la position de départ.

1. Pourvu toutefois, que l'action de l'aimant soit nulle ou négligeable.

3° La surcharge du système n'a aucun effet sensible ni sur l'allure du phénomène, ni sur les écarts Δ'' .

4° Il ne faut pas tenir compte des déplacements du zéro.



Un autre cycle a été décrit avec une surcharge de 1 g. 9849. Le spot était à 82 au début, à 82,5 à la fin de l'aller, à 82 à la fin du retour. Les maxima ont eu lieu pour les positions 22-23 et 31-32 à l'aller, 26 et 18-19 au retour avec, comme valeurs, 165 et 1, puis 0 et 164,5.

Comme les mesures avec le tube vide sont les plus indécises (fait d'expérience) on voit qu'avec un tirage lent la balance donne une excellente précision de l'ordre de 0,16% (abstraction faite des tableaux 2 et 2bis) les écarts ont été en effet : 164,5; 165,75; 164,5; 165,75; 164; 164,5, moyenne 165 à 0,16% près.

Remarques. — I. Dans les tableaux qui précèdent les positions de départ ont été pour le spot 306; 128,5 et 82. Comme le miroir est à 3 mètres de la règle, cela fait entre 306 et 82 un écart angulaire de 0,04 radian environ pour l'équipage, soit, le bras de levier était de 40 mm., un écart linéaire de 1 mm. 6 et la course totale de l'équipage pour $\Delta'' = 165$ est de 4 mm. 4, celle des pièces polaires de l'aimant étant de 52 millimètres environ. Ces chiffres montrent la réalité des faibles écarts subis par le tube devant ceux de l'aimant, mais surtout l'indépendance de la position initiale et de l'écart Δ'' qui variant de plus du quart de l'écart Δ'' n'influe pas sur cette grandeur.

II. — Ce qui précède nous autorise à amener avant toute mesure le spot vers le milieu de la règle en agissant sur la molette H qui surmonte le tube en laiton de la balance.

3^o **Le remplissage du tube.** — Les mesures étant plus sûres avec les liquides qu'avec les solides, c'est aux premiers que nous nous sommes adressés pour faire cette étude.

Parmi les conclusions de G. Meslin¹, celle que nous classons la quatrième a une grande importance.

Nous avons voulu la mettre en lumière, M. Chéneveau et

1. Voir page 33.

moi, et cela m'a amené à proposer l'usage d'un tube différent de l'original qui était cylindrique.

Dans les mesures qui suivent, le tube, l'eau et les différents liquides étudiés étant tous diamagnétiques, nous avons appliqué la formule A en posant :

$$\begin{aligned}
 d &= \Delta - \Delta'' & d' &= \Delta' - \Delta'' \\
 R &= \frac{\Delta - \Delta''}{m} = \frac{d}{m} & R' &= \frac{\Delta' - \Delta''}{m'} = \frac{d'}{m'} \\
 r &= \frac{R}{R'} = \frac{d}{m} : \frac{d'}{m'}
 \end{aligned}$$

Nous avons calibré un tube par des pesées de mercure (tableau IV) et déterminé ensuite les variations des écarts obtenus à la balance en fonction du volume occupé par les liquides dans le tube.

Quelques-uns de ces résultats ont fait l'objet d'une communication à l'Académie des Sciences(24). Les hauteurs des liquides ont été mesurées au cathétomètre.

TABEAU IV

Température : 13°5. — Densité du mercure : 13,5475.

Hauteurs de mercure en centimètres	Masses en grammes	Volumes en centimètres-cubes
0,350	0,5500	0,0405
0,645	1,5771	0,1164
0,840	2,1364	0,1576
1,273	3,4672	0,2559
1,631	4,6292	0,3409
1,870	5,5060	0,4064
2,555	7,5740	0,5560
3,100	9,2357	0,6817
3,232	9,7119	0,7171

TABEAU V

Eau. — Température : 20°.

Hauteurs d'eau	Masses m	Volumes v	Ecart d	$R = \frac{d}{m}$	$\frac{d}{v}$
cm.	gr.	cm ³			
0,62	0,112	0,112	11	366	366
1,18	0,220	0,220	83	377,2	377,2
1,66	0,341	0,341	130	381,2	381,2
2,12	0,458	0,458	187	408,2	408,2
2,64	0,576	0,577	228	395,8	395,4
3,05	0,669	0,670	264	394,6	393,8

TABLEAU VI

Benzène. — Température : 20°

Hauteurs	Masses <i>m</i>	Volumes <i>v</i>	Ecart <i>d</i>	$R = \frac{d}{m}$	$\frac{d}{v}$
cm.	gr.	cm ³			
0,63	0,101	0,114	41	405,9	359,6
1,20	0,199	0,226	75	376,8	331,8
1,58	0,282	0,320	105	372,3	328,1
1,97	0,377	0,428	147	376,6	343,4
2,61	0,503	0,571	193	383,6	338
3,00	0,579	0,657	223	385,1	339,4

TABLEAU VII

Tétrachlorure de carbone. — Température : 20°.

Hauteurs	Masses <i>m</i>	Volumes <i>v</i>	Ecart <i>d</i>	$R = \frac{d}{m}$	$\frac{d}{v}$
cm.	gr.	cm ³			
0,56	0,1541	0,094	33	214,14	351
1,15	0,3534	0,216	79	223,54	365,7
1,64	0,5480	0,336	123	224,45	366
2,06	0,7279	0,446	168	230,80	376,6
2,50	0,8886	0,545	207	232,95	379,8
3,04	1,0889	0,668	253	232,34	378,7

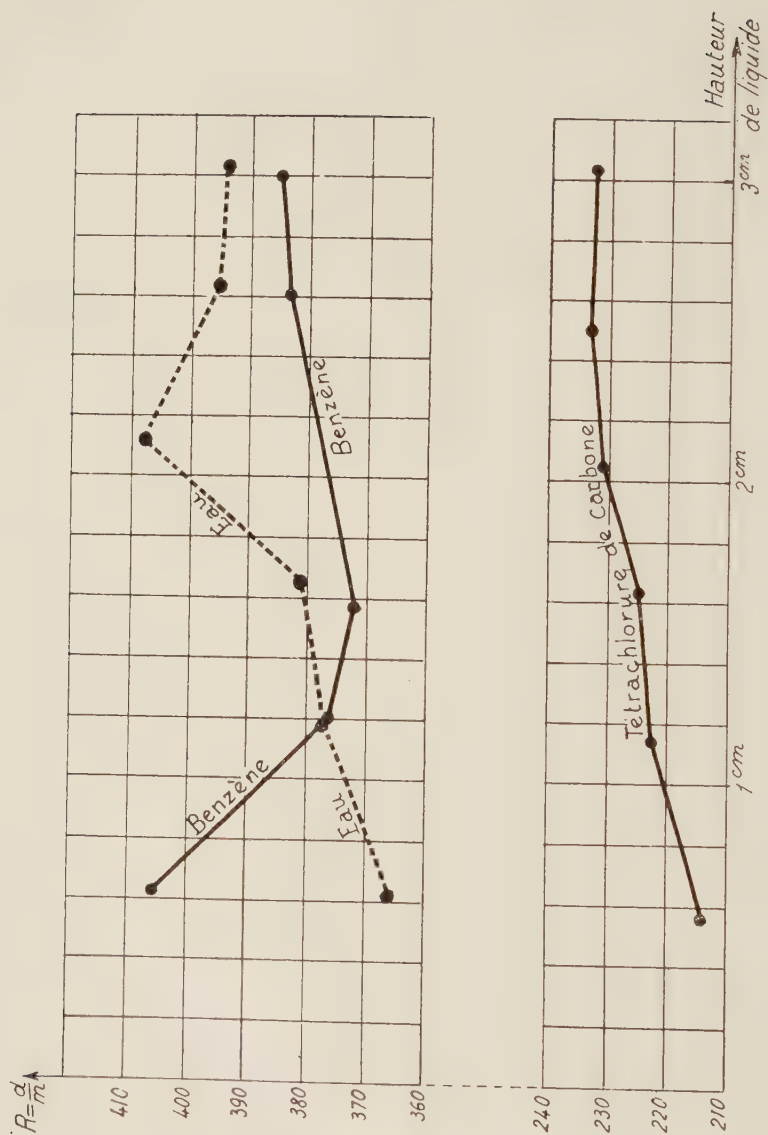


Fig. 10

Sur les courbes de la figure 10 nous avons porté les rapports $\frac{d'}{m'}$ et $\frac{d}{m}$ de ces trois liquides en fonction de la hauteur des liquides. De ces courbes nous tirons le tableau VIII.

Les tableaux V, VI et VII nous montrent pour les rapports $\frac{d}{m}$ des écarts entre eux de l'ordre de 12% pour l'eau, 9% pour le benzène et 8% pour le tétrachlorure de carbone, mais si on s'en tient aux volumes les plus grands, les deux dernières valeurs de chaque tableau accusent des écarts de 0,3% pour l'eau et le benzène et 0,2% pour le tétrachlorure de carbone.

Il y a donc avantage à opérer sur de grands volumes, donc à remplir le tube jusqu'au repère correspondant à la hauteur de l'entrefer.

Cependant le tableau VIII où nous faisons figurer les termes principaux de la formule de détermination des χ nous montre comme l'avait dit Meslin, que pourvu qu'on s'adresse à des volumes égaux de liquide et d'eau, le χ définitif ne varie pas beaucoup.

La moyenne de toutes les valeurs donne pour le benzène :

$$- 10^6 \chi_{\text{C}^6\text{H}^6} = 0,704$$

et pour le tétrachlorure de carbone

$$- 10^6 \chi_{\text{Cl}^4\text{C}} = 0,419$$

TABLEAU VIII

Hauteurs en cm	Volumes en cm ³	$\frac{d'}{m}$ (cm)	$\frac{d}{m}$ (C ⁶ H ⁶)	$\frac{d}{m}$ (Cl ⁴ C)	γ (C ⁶ H ⁶)	$10^6 \chi$ non corrigé (C ⁶ H ⁶)	$10^6 \chi$ (C ⁶ H ⁶)	γ (Cl ⁴ C)	$10^6 \chi$ non corrigé (Cl ⁴ C)	$10^6 \chi$ (Cl ⁴ C)
0,7	0,128	367,3	402	216,7	1,094	0,78768	0,787	0,590	0,42480	0,424
0,8	0,148	369,4	397	218	1,074	0,77322	0,771	0,592	0,42624	0,425
0,9	0,168	371,2	392	219,7	1,056	0,76032	0,758	0,591	0,42552	0,425
1	0,186	373,4	387	221,2	1,036	0,74552	0,743	0,592	0,42624	0,425
1,1	0,206	375,5	382	222,7	1,017	0,73214	0,728	0,593	0,42696	0,426
1,2	0,226	377,2	376,5	223,5	0,998	0,71856	0,714	0,592	0,42624	0,425
1,3	0,245	378	375	223,7	0,992	0,71424	0,709	0,591	0,42552	0,425
1,4	0,268	379	374	224	0,986	0,70992	0,705	0,591	0,42552	0,425
1,5	0,296	379,8	373	224,2	0,983	0,70776	0,703	0,595	0,42840	0,427
1,6	0,324	380,3	372,5	224,5	0,979	0,70488	0,700	0,590	0,42480	0,424
1,7	0,352	383	373,5	225	0,975	0,70200	0,697	0,587	0,42264	0,421
1,8	0,384	389	375	227	0,964	0,69408	0,688	0,583	0,41976	0,418
1,9	0,412	395	376	228,2	0,951	0,68472	0,679	0,577	0,41544	0,414
2	0,435	400,7	377	230	0,940	0,67680	0,671	0,573	0,41256	0,411
2,1	0,457	406	378	231	0,931	0,67032	0,664	0,568	0,40896	0,407
2,2	0,478	406,2	379	231,5	0,933	0,67176	0,666	0,569	0,40968	0,408
2,3	0,500	404	380	232	0,940	0,67680	0,671	0,574	0,41328	0,412
2,4	0,525	401,5	381	232,5	0,948	0,68256	0,677	0,579	0,41688	0,416
2,5	0,545	399	382,5	233	0,958	0,68976	0,684	0,583	0,41976	0,411
2,6	0,569	397	383,5	232,7	0,965	0,69480	0,692	0,586	0,42192	0,421
2,7	0,592	395,5	384	232,6	0,970	0,69840	0,693	0,588	0,42336	0,422
2,8	0,613	395,2	384,5	232,5	0,973	0,70056	0,696	0,588	0,42336	0,422
2,9	0,638	395	384,7	232,4	0,973	0,70056	0,696	0,588	0,42336	0,422
3	0,659	394,7	385	232,3	0,975	0,70200	0,697	0,588	0,42336	0,422

Les valeurs que nous supposons les meilleures (volume maxima) donneraient :

$$\begin{array}{rcl} - 10^6 \chi & = & 0,696 \\ & \text{C}^6\text{H}^6 & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} - 10^6 \chi & = & 0,422 \\ & \text{Cl}^4\text{C} & \end{array}$$

Ishiwara (25), Isnardi et Gans (26) donnent :

$$\begin{array}{rcl} - 10^6 \chi & = & 0,712 \\ & \text{C}^6\text{H}^6 & \end{array}$$

et Pascal attribue au tétrachlorure(27) :

$$\begin{array}{rcl} - 10^6 \chi & = & 0,429 \\ & \text{Cl}^4\text{C} & \end{array}$$

Les écarts avec les valeurs de ces auteurs supposées bonnes sont de 2,2% pour le benzène et 1,6% pour le tétrachlorure.

CHAPITRE IV

NOUVELLE METHODE DE MESURE DU χ DES LIQUIDES EN PASSANT PAR LES SUSCEPTIBILITES

En supposant les écarts et les masses mesurés avec la plus grande précision, dans le calcul d'un coefficient d'aimantation les erreurs s'accumulent dans les quotiens $\frac{d}{m} \cdot \frac{d'}{m'}$, r.

Nous avons alors imaginé de mesurer χ pour les liquides en passant par les susceptibilités.

Il suffit, en effet, de connaître la densité exacte D de la substance pour passer de l'une à l'autre de ces grandeurs et la balance devient inutile pour les pesées ce qui fait deux causes d'erreurs en moins : la pesée et les quotiens $\frac{d}{m} \cdot \frac{d'}{m'}$.

Mesure directe des susceptibilités. — La formule de base de l'appareil relative au coefficient dérive de celle relative à la susceptibilité et qui s'écrit :

$$f = v \times H y \frac{d H y}{d x}$$

par les relations connues : $\chi = \chi D$ et $-\frac{m}{D} = v$, v étant le volume, D la densité.

Si alors δ_0 est l'écart que subirait un volume v d'air soumis à l'action de la balance, κ_0 étant la susceptibilité de l'air, on a :

$$\delta_0 = K v \kappa_0 H y \frac{dHy}{dx}$$

K étant une constante de l'appareil.

Si δ' est l'écart que subirait un même volume d'eau de susceptibilité κ' , on a :

$$\delta' = K v \kappa' H y \frac{dHy}{dx}$$

d'où

$$\frac{\delta_0}{\delta'} = \frac{\kappa_0}{\kappa'}$$

Enfin, si δ est l'écart que subirait un même volume de liquide de susceptibilité κ , on a :

$$\delta = K v \kappa H y \frac{dHy}{dx}$$

d'où :

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{\kappa}{\kappa'}$$

Mais à la balance magnétique, on n'observe ni δ_0 , ni δ , ni δ' mais Δ'' , Δ , Δ' , écarts respectifs du tube plein d'air, de liquide ou d'eau.

Si δ'' est l'écart dû au tube supposé vide d'air, algébriquement on doit avoir¹ :

$$\Delta'' = \delta'' + \delta_0 \quad (1)$$

$$\Delta' = \delta'' + \delta' \quad (2)$$

$$\Delta = \delta'' + \delta \quad (3)$$

I. Bien que les centres de poussée ne soient pas rigoureusement les mêmes.

équations qui donnent en désignant par d la différence $\Delta - \Delta''$ et par d' la différence $\Delta' - \Delta''$:

$$\begin{aligned} d &= \Delta - \Delta'' = \delta - \delta_0 \\ d' &= \Delta' - \Delta'' = \delta' - \delta_0 \end{aligned}$$

appelons ρ le rapport $\frac{d}{d'}$ il vient

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{d}{d'} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta' - \delta_0} = \frac{K v H y - \frac{d H y}{d x} (\kappa - \kappa_0)}{K v H y - \frac{d H y}{d x} (\kappa' - \kappa_0)} \\ \rho &= \frac{\kappa - \kappa_0}{\kappa' - \kappa_0} \end{aligned}$$

$\kappa = \rho \kappa' - \kappa_0 \rho + 1$

Ici encore il y a quatre cas à considérer :

Premier cas. — Tube et liquide sont diamagnétiques :

$$d = \Delta - \Delta'' \qquad d' = \Delta' - \Delta''$$

Comme κ' , la susceptibilité de l'eau, varie avec la température (le coefficient χ étant invariable et D variant avec la température), comme, d'autre part, κ pour l'eau vaut $-0,72.10^{-6}$ la formule correcte à appliquer est la formule (C).

$10^6 \kappa = -0,72 D' \rho \theta - 0,029 (\rho - 1) \quad (C)$

Deuxième cas. — Le tube est diamagnétique, le liquide para :

$$d = \Delta + \Delta'' \qquad d' = \Delta' - \Delta''$$

et on applique la formule (D)

$$10^6 \chi = 0,72 D' \theta \rho + 0,029 (\rho - 1) \quad (D)$$

Troisième cas. — Tube paramagnétique, liquide dia :

$$d = \Delta + \Delta'' \qquad d' = \Delta' + \Delta''$$

et on applique la formule (C).

Quatrième cas. — Tube et liquide sont paramagnétiques :

$$d = \Delta - \Delta'' \qquad d' = \Delta' + \Delta''$$

et on applique la formule (D).

Passage au coefficient d'aimantation. — Il suffit de poser :

$$10^6 \chi = \frac{10^6 \kappa}{D\theta} \quad (E)$$

Dans toutes ces formules $D'\theta$ est la densité de l'eau à θ° et $D\theta$ la densité du liquide à θ° .

Nouveau tube. — Ces mesures ne pouvant se faire qu'avec des volumes rigoureusement égaux, j'ai soufflé un nouveau tube(28), représenté par la figure 11, présentant sur l'ancien quatre avantages :

1° L'étranglement α permet de mieux placer le tube dans l'entrefer par un simple coup d'œil;

2° En le remplissant jusqu'au repère α les volumes de liquides qu'on compare sont les mêmes;



Fig. 11

3° Ces volumes étant plus grands, les écarts le sont aussi et comme l'erreur absolue sur la lecture des écarts est du même ordre, l'erreur relative est diminuée;

4° Enfin la partie renflée passant de justesse dans l'entrefer, l'horizontalité du fléau doit être rigoureuse sans cela pendant la mesure le tube bute sur les pièces polaires.

Application à quelques liquides organiques

1° **Benzène.** — On a trouvé :

$$\begin{aligned} \Delta'' &= -18 & \Delta' &= -294 & \Delta &= -260 \\ d' &= \Delta' - \Delta'' = -276 & d &= \Delta - \Delta'' = -242 \\ \rho &= \frac{242}{276} = 0,8768 & \text{température} &+ 24^{\circ} 6 & D'_0 &= 0,997 \\ 10^6 \kappa &= -0,8768 \times 0,72 \times 0,997 - 0,029 (0,8768 - 1) = -0,62583 \\ D_0 &= 0,879 \\ 10^6 \kappa &= -0,626 \\ &= -0,626 \\ 10^6 \chi &= \frac{-0,626}{0,879} = -0,7121 \end{aligned} \quad \boxed{10^6 \chi = -0,712}$$

Nous avons vu que Ishiwara, Isnardi et Gans donnent $10^6 \chi = -0,712$ également.

2° **Tétrachlorure de carbone.**

$$\begin{aligned} \Delta'' &= -18 & \Delta' &= -294 & \Delta &= -286 \\ d' &= -276 & d &= -268 & \rho &= 0,9710 \text{ température} + 24^{\circ} 6 \\ 10^6 \kappa &= -0,9710 \cdot 0,72 \cdot 0,9970 - 0,029 (0,971 - 1) = -0,6978 \\ 10^6 \kappa &= -0,698 & D_0 &= 1,63 \\ 10^6 \chi &= \frac{-0,698}{1,63} = -0,4282 \end{aligned} \quad \boxed{10^6 \chi = -0,428}$$

Pascal donne, nous l'avons vu $-0,429$.

3° **Chloroforme.** $\Delta'' = -18$ $\Delta' = -294$ $\Delta = -302$
 $d' = -276$ $d = -284$ $\rho = 1,0289$ température 23°5
 $10^6 \kappa = -1,0289 \cdot 0,72 \cdot 0,997 - 0,029(1,0289 - 1) = -0,7394$
 $D'_0 = 0,997$
 $D_0 = 1,52$

$$10^6 \kappa = -0,739$$

$$10^6 \chi = -\frac{0,739}{1,52} = -0,4861$$

$$10^6 \chi = -0,486$$

Pascal (27) donne $10^6 \chi = -0,488$.

4° **Alcool éthylique absolu.** — A la température de 19°, le degré était égal à 100 ce qui correspond à 98°9 d'alcool^P.

Densité 0,799 $\Delta'' = -18$ $\Delta' = -294$ $\Delta = -248$
 $d' = -276$ $d = -230$ $\rho = 0,8333$ température 20°8
 $10^6 \kappa = -0,8333 \cdot 0,72 \cdot 0,998 - 0,029(0,833 - 1) = -0,5938$
 $10^6 \kappa = -0,594$ $D_0 = 0,799$

$$10^6 \chi = -\frac{0,594}{0,799} = -0,7434$$

$$10^6 \chi = -0,743$$

Pascal (27) donne $10^6 \chi = -0,744$.

5° **Pyridrine.** — Température 22°8 $D_0 = 0,98$ $D'_0 = 0,998$

$\Delta'' = -18$ $\Delta' = -294$ $\Delta = -254$
 $d' = -276$ $d = -236$ $\rho = 0,8550$
 $10^6 \kappa = -0,855 \cdot 0,72 \cdot 0,998 - 0,029(0,855 - 1) = -0,6101$
 $10^6 \kappa = -0,610$

$$10^6 \chi = -\frac{0,610}{0,98} = -0,6224$$

$$10^6 \chi = -0,622$$

Pascal (27) donne $10^6 \chi = -0,623$

6° Pyridine dite pure du commerce. — Le résultat précédent ayant été obtenu avec de la pyridine que M. P. Pascal avait bien voulu me donner, nous avons mesuré les constantes magnétiques d'un échantillon dit pur du commerce.

La densité mesurée par la méthode du flacon est 0,9854 à 19°3 par rapport à l'eau soit en valeur absolue $D = 0,98379$ ($D_0 = 0,99837$).

$\Delta'' = -18$ $\Delta' = -294$ $\Delta = -251,5$ (moyenne de six mesures ayant donné très régulièrement 251-252-251-252-251-252).

$d' = -276$ $d = -233,5$ $\rho = 0,8460$ température 19°3
 $10^6 \kappa = -0,846 \cdot 0,72 \cdot 0,998 - 0,029 (0,846 - 1) = 0,6034$
 $10^6 \kappa = -0,603$

$10^6 \chi = -\frac{0,603}{0,984} = -0,6128$

$10^6 \chi = -0,613$

L'écart avec la précédente valeur dénote une impureté pour l'un ou l'autre échantillon. Or tous les deux ont le même point d'ébullition à 0°5 près. Si on calcule la densité à 19°3 de cet échantillon, on trouve :

$$D_{19^{\circ}3} = 1,00304 + 10^{-3} (-1,19^{\circ}3)$$

$$+ 10^{-6} [+0,355 \cdot (19^{\circ}3)^2] = 0,983872$$

la concordance entre la densité calculée et celle que nous a donnée la méthode du flacon nous oblige à admettre un degré de pureté parfait pour cet échantillon dont le point d'ébullition est 115°5 alors que le précédent bout à 116° exactement.

7° Solution aqueuse de pyridine. — Pour lever cette incertitude par la balance magnétique seulement, nous avons fait

une solution aqueuse de l'échantillon de $\chi = -0,622.10^{-6}$ et nous avons déterminé son coefficient d'aimantation.

A la température de 18° la méthode du flacon a donné pour cette solution $D_0 = 1,0072$.

$$\Delta'' = -18 \quad \Delta' = -294 \quad \Delta = -280 \quad d' = -276 \quad d = -262$$

$$\rho = 0,9492$$

$$10^6 \chi = -0,9492 \cdot 0,72 \cdot 0,998 - 0,029(0,9492 - 1) = -0,6805$$

$$10^6 \chi = -\frac{0,680}{1,007} = -0,6752$$

$$10^6 \chi = -0,675$$

Appliquant alors la loi d'additivité de Chéneveau(30), nous avons posé :

$$-0,622.10^{-6} x - 0,72.10^{-6} (100 - x) = -0,675.10^{-6}.100$$

$$x = 45,91$$

Notre solution contient donc en prenant $\chi = -0,622.10^{-6}$ que nous avons trouvé, 45,91 % de pyridine.

Appliquons la même loi en prenant $\chi = -0,613.10^{-6}$

$$-0,613.10^{-6} x' - 0,72.10^{-6} (100 - x') = -0,675.10^{-6}.100$$

$$x' = 42,0\%$$

Nous avons alors titré la solution par l'acide sulfurique normal en présence d'hélianthine. Ce titrage nous a donné 15 cc., 2 SO_4H^2 (N) pour 2 gr. 605 de mélange. Soit $x'' = 46$ %.

La concordance entre x'' et x nous oblige à prendre pour la pyridine :

$$10^6 \chi = -0,622$$

L'échantillon dit pur du commerce ne l'était donc pas.

Le flacon contenant l'échantillon s'étant brisé, il ne nous a pas été possible de rechercher d'autres constantes physiques.

Autres mesures sur un autre tube.

La méthode se montrant bonne, nous avons fait souffler par un spécialiste des tubes ayant le plus gros volume compatible avec les dimensions de l'entrefer en vue de diminuer encore l'erreur relative sur les écarts. Ces tubes (fig. 12) ont

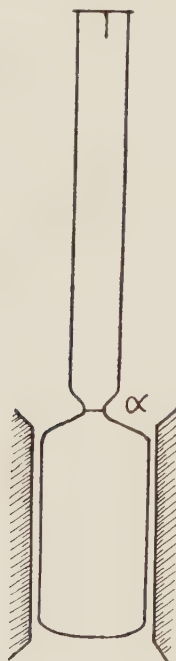


Fig.12

un étranglement α capillaire et leur volume utile est de l'ordre de 1 cc. 5 alors que le précédent avait un volume de 0 cc. 7.

En outre ces tubes sont paramagnétiques. Ce paramagné-

tisme était nécessaire pour mesurer des constantes diamagnétiques avec un volume pareil.

L'un d'entre eux a donné :

$\Delta'' = + 139$ (moyenne de 4 mesures ayant donné 138,5; 139,5; 138,5; 139,5).

$\Delta' = - 483$ ce qui donne $d' = \Delta'' - \Delta' = 139 + 483 = - 622$ pour une température de 21°.

La règle graduée placée à 3 m. ayant 50 cm. de long, les déplacements du spot seraient sortis de la règle avec un tube diamagnétique.

D'autre part, la comparaison des écarts suppose la confusion des arcs et des tangentes qui n'est valable que jusqu'à 10°. Pour 10° de rotation du rayon lumineux (5° pour l'équipage mobile) cela fait sur la règle à 3 mètres un écart de 52 cm. 2. environ.

Si nous remplaçons donc la règle de 50 cm. par une autre plus longue, une correction s'impose pour les écarts.

C'est pour ces raisons que nous avons pris des tubes paramagnétiques nous plaçant ainsi pour les mesures dans le troisième cas envisagé précédemment.

1° **Quinoléine.** — Le point d'ébullition de l'échantillon distillé dans le vide est 239°. Sa densité mesurée dans le tube même est à 17°4. $D_0 = 1,0994$. Les tables donnent.

$$D_0 = 1,109 - 0,7542 \cdot 17^{\circ}4 \cdot 10^{-3} - 0,1265 \cdot (17^{\circ}4)^2 \cdot 10^{-6} \\ = 1,09583$$

$$\Delta'' = + 149 \quad \Delta' = - 494 \quad \Delta = - 502 \text{ température } 17^{\circ}4$$

$$d' = - 643 \quad d = - 651 \quad \rho = 1,0124$$

$$10^6 \kappa = - 1,0124 \cdot 0,72 \cdot 0,998 - 0,029 (1,0124 - 1) \\ = - 0,72782.$$

$$10^6 \kappa = - 0,728$$

$$10^6 \chi = - \frac{0,72782}{1,096} = - 0,6640 \quad \boxed{10^6 \chi = - 0,664}$$

Si nous prenons comme densité celle que nous avons trouvée expérimentalement :

$$10^6 \chi = - \frac{0,72782}{1,099} = - 0,6622 \quad \boxed{10^6 \chi = - 0,662}$$

Pascal(29) trouve précisément $10^6 \chi = - 0,662$.

Le tube resté bouché est remis dans la balance. Trois mois après, l'échantillon qui était incolore a bruni. Néanmoins le Δ observé reste le même : $\Delta = - 502$.

Six autres mesures ont donné respectivement :

0,664; 0,660; 0,661; 0,663; 0,662; 0,668.

2° **Pyrrol.** — Nous avons fait une seule mesure sur ce corps en raison de la facilité avec laquelle il brunit à l'air.

Température 20°. Densité du pyrrol $D_0 = 0,96694$ (43).

Point d'ébullition + 131°.

$$\Delta'' = + 136 \quad \Delta' = - 485 \quad \Delta = - 440.$$

$$d' = - 621 \quad d = - 576 \quad \rho = 0,92753.$$

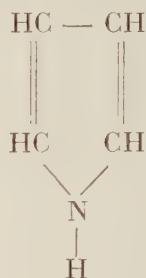
$$10^6 \chi = - 0,92753 \cdot 0,72 \cdot 0,998 - 0,029 (0,92753 - 1) \\ = - 0,6643.$$

$$10^6 \chi = - 0,664$$

$$10^6 \chi = - \frac{0,6643}{0,96694} = - 0,6870 \quad \boxed{10^6 \chi = - 0,687}$$

N'ayant pas trouvé dans la littérature de résultat relatif à ce corps, nous allons calculer χ par l'additivité chimique de Pascal (27) (31) (32).

Le pyrrol s'écrit $C^4H^5N = 67$. D'après sa formule développée il y a 2 liaisons éthyléniques dont il faudra peut-être tenir compte



Nous prenons pour $-10^6 \chi^A C = 6,00$;
pour $-10^6 \chi^A H = 2,928$ et pour l'azote.

$-10^6 \chi^A N = 5,568$ avec $-10^6 \chi = 0,72$ pour l'eau comme base.

$$-10^6 \chi^A C \times 4 = 24$$

$$-10^6 \chi^A H \times 5 = 14,640$$

$$-10^6 \chi^A N \times 1 = 5,568$$

$$-10^6 \chi_M (C^4H^5N) = 44,208$$

Si nous multiplions par 67, le χ obtenu nous trouvons
 $-10^6 \chi_M$ mesuré = 46,029.

L'écart est donc :

$$10^6 \chi_M \text{ mesuré} - 10^6 \chi_M \text{ calculé} = + 1,821.10^{-6}$$

Il ne saurait donc être question des liaisons éthyléniques qui abaissent le diamagnétisme au lieu de l'exalter¹.

D'ailleurs Pascal dit que : « D'une façon générale (33) la complication des chaînes fermées accroît d'une façon notable le diamagnétisme de la molécule et d'autant plus que les noyaux comportent un nombre plus faible d'atomes de carbone. »

1. Une liaison éthylénique abaisse le diamagnétisme de 5,70-106 pour χ_M .

Donc le noyau pyrrolique exalterait le diamagnétisme moléculaire de la quantité : $\lambda = + 1,821.10^{-6}$

Cependant toujours d'après Pascal : « Un carbone mononucléaire (34) du type de ceux de la benzine ou de la pyridine exalte le diamagnétisme de $- 2,5.10^{-7}$ par carbone. » Comme l'auteur prenait pour l'eau 0,75 au lieu de 0,72 cela fait avec 0,72 une exaltation de $- 0,24.10^{-6}$; ici on aurait donc : $- 10^{-6} \chi_M$ calculé = $44,208 + 0,96 = 45,168$ et l'écart avec notre valeur devient $\lambda = + 0,861.10^{-6}$.

Enfin (34), Pascal écrit : « Nous signalerons aussi, sans y insister pour le moment, que l'on constate une exaltation diamagnétique résultant d'une faible fonction acide, dans le pyrrol, l'indol, le carbazol, etc. »

$\lambda = + 0,861.10^{-6}$ serait donc cette exaltation.

Remarque. — Pour obtenir la valeur précédente, il a fallu distiller le pyrrol dans le vide et le recueillir directement dans le tube de manière à ce que la mesure soit faite à l'abri de l'air. Le dispositif de la figure 13 a été utilisé pour cela. Chauffé dans un tube à essais plongeant dans un bain d'huile le liquide distillait directement dans le tube de mesures. Une fois rempli, par le robinet à trois voies R, on mettait tout le système en communication avec un ballon d'azote, après avoir élevé le tube d'amenée du distillat au-dessus du niveau du liquide dans le tube de mesure.

Après quelques essais infructueux, nous avons réussi à remplir le tube exactement jusqu'au repère, ce qui nous a donné les chiffres précédents.

C'est, qu'en effet, aussitôt qu'il est coloré le χ du pyrrol décroît. Il faut pour cela un brunissement assez marqué.

C'est ainsi qu'une semaine après, le tube resté dans la balance et bouché a donné $\Delta = -437$ au lieu de -440 , ce qui entraîne une valeur :

$$10^6 \chi = -0,6608 \text{ et } 10^6 \chi = -0,6628$$

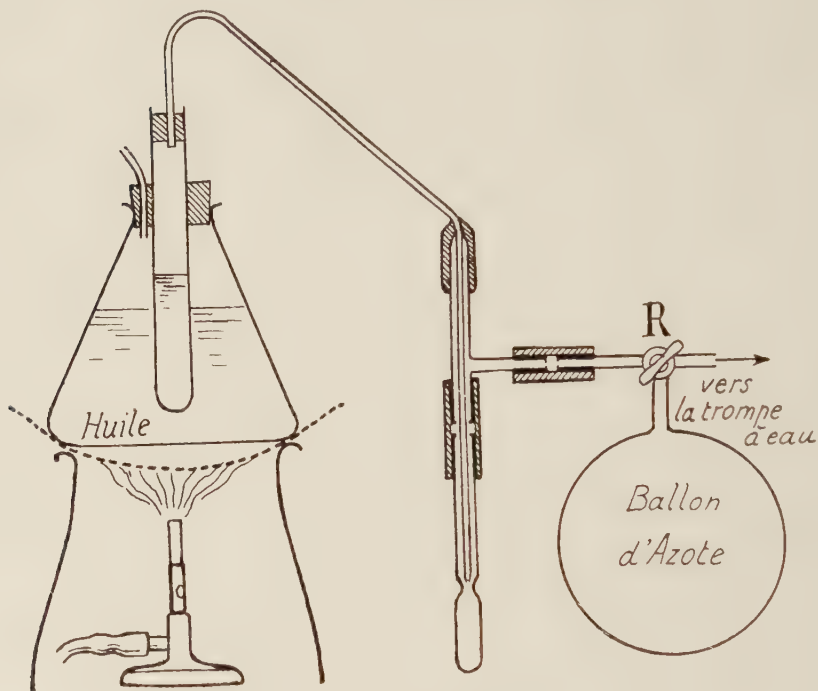


Fig. 13

3° **Nicotine.** — Brunissant plus vite à l'air que le pyrrol, la nicotine a demandé une technique spéciale pour mesurer son coefficient d'aimantation.

Nous sommes partis du sulfate de nicotine en solution que les manufactures de l'Etat livrent pour l'agriculture.

Une de ces solutions traitée par la chaux nous a donné une huile brute que nous avons enlevée par l'éther. Après décantation et évaporation du solvant, nous avons distillé la nicotine en présence de soude. Le distillat séché sur la potasse solide, puis distillé dans la neige carbonique ne se solidifiait pas, ce qui constitue, selon Wurtz(43), une preuve d'absence d'eau. Sous la pression de 39 millimètres de mercure l'ébullition avait lieu à 198-200°.

Marche d'une mesure. — La mesure se fait en ampoule scellée.

a) *L'ampoule.* — Elle est en verre diamagnétique et correspond comme volume aux dimensions de l'entrefer (fig. 14). Se remplissant par un tube capillaire T, un fil de verre F coudé à la partie supérieure permet de l'accrocher à la balance et grâce à l'immobilité du fil sur l'ampoule, une fois dans la balance, le liquide s'y trouve toujours placé de la même façon le fléau de la balance étant bien horizontal évidemment.

b) *Appareil de remplissage.* — Il est constitué (fig. 15) par une éprouvette à pied E en pyrex au fond de laquelle on peut mettre un creuset en pyrex également, muni d'un fil de cuivre G pour le descendre ou le retirer. Un bouchon à l'émeri ferme hermétiquement cette éprouvette. Il est traversé par deux tubes, l'un muni d'un robinet R₁ plonge jusqu'aux environs du bord du creuset, l'autre muni d'un robinet à trois voies R₂ peut mettre en communication l'éprouvette, soit avec une prise de gaz d'éclairage par l'in-

termédiaire de deux flacons laveurs à soude (pour arrêter CO_2) et à l'acide sulfurique (pour sécher le gaz), soit avec une trompe à eau. Enfin deux crochets de verre C_1 et C_2 sont

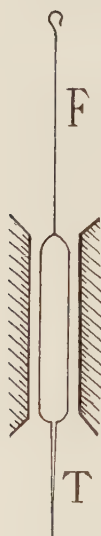


Fig. 14

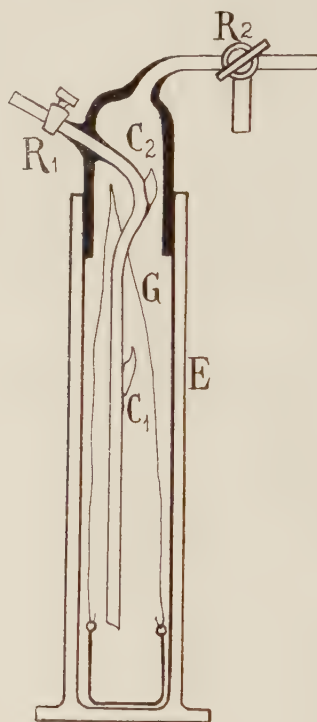


Fig. 15

soudés au tube plongeant pour permettre la suspension de l'ampoule.

c) *Mesures.* — α) L'ampoule étant bien sèche et propre on mesure l'écart Δ'' .

β) On met de l'eau distillée pure (tridistillée sur du permanganate de potassium, puis du sulfate acide de potassium, dans un appareil à réfrigérant en étain, enfin dans le vide) dans le creuset. On suspend l'ampoule par son fil F au crochet C₁, alors le tube capillaire T plonge dans l'eau. On ferme le robinet R₁ et on fait le vide. Lorsque l'eau ne laisse plus échapper de bulles (les gaz dissous éliminés en grande partie), on met l'éprouvette en communication avec le gaz d'éclairage, l'ampoule se remplit presque entièrement. On la retire, on la renverse et par aspiration à la trompe on amène la bulle restante dans le tube capillaire T. On porte alors l'ampoule dans la balance magnétique et on mesure l'écart Δ'.

γ) On vide l'ampoule en l'accrochant au crochet C₂ (alors le tube T ne plonge plus dans le creuset) et en faisant le vide dans l'éprouvette E. Ce résultat ne peut être obtenu si l'ampoule était bien remplie qu'en plongeant l'éprouvette E dans un bain-marie à l'ébullition, d'où la nécessité d'une éprouvette E en pyrex.

δ) L'ampoule vidée et séchée, on sèche l'éprouvette et le creuset au papier filtre sans cendres. On termine la dessiccation de l'ampoule, de l'éprouvette et du creuset dans le vide sulfurique. On distille ensuite la nicotine en reliant R₁ au ballon dans lequel on la chauffe (fig. 16) en présence d'un courant d'hydrogène, R₂ étant en communication avec la trompe à eau. L'hydrogène est préparé par le zinc pur et l'acide sulfurique pur catalysés par le sulfate de cuivre. Il est lavé dans une solution sodique de pyrogallol puis desséché par l'acide sulfurique. L'ampoule est suspendue au crochet C₁. Quand on juge la quantité d'alcaloïde suffisante dans le creuset K, on cesse de chauffer, on ferme R₁ et on met R₂

en communication avec le gaz d'éclairage. L'ampoule se remplit, on la retire. Par un coup de trompe on amène la

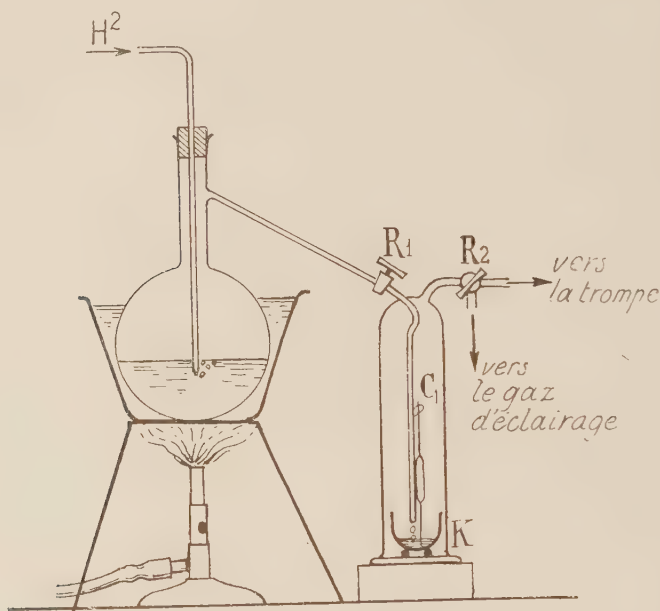


Fig.16

bulle gazeuse restant dans le tube capillaire et on scelle ce tube à la lampe. On porte l'ampoule dans la balance magnétique et on détermine Δ .

d) *Résultats*. — Ampoule diamagnétique $\Delta'' = -170$.

Ampoule remplie d'eau $\Delta' = -845$. La grandeur de l'écart ayant nécessité la juxtaposition de deux règles graduées de 50 cm. pour les déplacements du spot, la confusion de l'arc et la tangente n'est plus possible. Une correction s'impose.

Comme le miroir est à 3 m. 30 de la règle, le Δ' corrigé devient $\Delta' = -840$.

$$d' = -840 + 170 = -670.$$

Ampoule remplie de nicotine $\Delta = -852$; Δ corrigé = -847

$$d = 847 + 170 = -677$$

$$\rho = -\frac{d}{d'} = 1,0104 \text{ température } 16^{\circ}2 \text{ Densité de l'eau}$$

$$D'_{16^{\circ}2} = 0,998936$$

densité de la nicotine à $16^{\circ}2$:

$$D_{16^{\circ}2} = 1,02385 - 0,7041 \cdot 10^{-3} \cdot 16^{\circ}2 - 0,964 \cdot 10^{-6} \cdot (16^{\circ}2)^2 \\ = 1,012200$$

$$10^6 \kappa = 1,0104 \cdot 0,72 \cdot 0,998936 - 0,029 (1,0104 - 1) \\ = -0,72701; 10^6 \kappa = -0,727$$

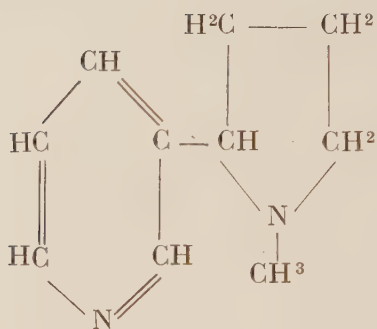
$$10^6 \chi = -\frac{0,727}{1,0122} = -0,7182$$

$$10^6 \chi = -0,718$$

Discussion du résultat. — Si nous prenons comme formule de la nicotine celle de Pinner (35) qui correspond à la masse moléculaire $C^{10}H^{14}N^2 = 162$, nous voyons que le coefficient moléculaire est :

$$-10^6 \chi_M = 0,718 \times 162 = 116,316$$

Si nous calculons par additivité chimique en remarquant qu'il y a quatre carbones mononuléaires et un binucléaire, on arrive au résultat :



$$\begin{aligned}
 &— 10^6 \chi_A \cdot C \times 10 = 6 \times 10 &= 60 \\
 &— 10^6 \chi_A \cdot H \times 14 = 2,928 \times 14 &= 40,992 \\
 &— 10^6 \chi_A \cdot N \times 2 = 5,568 \times 2 &= 11,136 \\
 &— 10^6 \chi_M \cdot C^{10}H^{14}N^2 &= 112,128
 \end{aligned}$$

Ajoutons les carbones mono et binucléaire (c'est le carbone non hydrogéné que nous considérons comme tel au point de vue magnétique).

$$\begin{aligned}
 &— 10^6 \chi_M C^{10}H^{14}N^2 &= 112,128 \\
 &— 10^6 \cdot 0,24 \times 4 \text{ (mononucl.)} &= 0,960 \\
 &— 10^6 \cdot 3,072 \times 1 \text{ (binucl.)} &= 3,072 \\
 &— 10^6 \chi_M \text{ (nicotine)} &= 116,160
 \end{aligned}$$

Différence : $10^6 \chi_M$ (mesuré) — $10^6 \chi_M$ (calculé) = + 0,156.

Ce faible écart donne un certain crédit à notre résultat.

Remarques. — Deux remarques importantes ont été faites durant ces mesures de la nicotine: une au sujet de la balance, une autre au sujet de la nicotine elle-même.

Première remarque. — L'ampoule étant restée dans la balance, le lendemain de nos mesures le Δ mesuré s'est mon-

tré plus faible. Au lieu de $\Delta = -852$, nous avons $\Delta = -843$. Cet écart nous surprit. Une observation plus détaillée de la mesure nous permit de remarquer que la bulle gazeuse qui était dans le tube capillaire avait regagné le sommet de l'ampoule. Le volume soumis à l'action du champ ayant décréu, nous avons là, la raison de cette décroissance du Δ . Nous enlevâmes alors l'ampoule de la balance et par de nombreuses secousses la bulle regagna le tube capillaire. Le Δ mesuré fut de nouveau égal à 852.

Nous laissâmes alors l'ampoule dans la position correspondant au maximum d'écart. Le spot était sur la graduation 375 à droite de la règle de droite¹. Après plusieurs heures d'attente brusquement le spot s'en alla vers la gauche et, après quelques oscillations, s'arrêta sur la graduation 370 à droite de la règle de droite. La bulle avait regagné le sommet de l'ampoule. Cette remarque confirme la théorie de la balance qui exige l'égalité des volumes des liquides en comparaison.

Deuxième remarque. — D'autres mesures sur le χ de la nicotine m'avaient donné les résultats suivants :

0,496; 0,504; 0,701; 0,700; 0,689.

Ces résultats sont classés dans l'ordre de pureté croissante :

- $0,496 \cdot 10^{-6}$ correspondait à l'échantillon tel quel.
- $0,504 \cdot 10^{-6}$ à l'échantillon distillé à l'air.
- $0,701 \cdot 10^{-6}$ à l'échantillon distillé dans le vide à la manière du pyrrol, le distillat arrivant directement dans le tube.

1. Nous avons vu que la grandeur des écarts avait nécessité la juxtaposition de deux règles bout à bout.

— $0,700 \cdot 10^{-6}$ même échantillon, 2^e mesure.

— $0,689 \cdot 10^{-6}$ même échantillon, 3^e mesure.

On voit que le χ des trois dernières mesures décroît. Cette décroissance était en rapport avec le brunissement croissant de la nicotine, le tube de mesure renfermant certainement de l'air, l'oxygène paramagnétique devait en être la cause.

En admettant que le paramagnétisme de l'oxygène soit la cause de cette décroissance du diamagnétisme de la nicotine au fur et à mesure de sa coloration, calculons en appliquant l'additivité quelle quantité d'oxygène pour cent en masse il faudrait pour faire décroître le χ de 5 %, ce que la balance permet largement de déceler.

Le χ passerait donc de 0,718 à $0,718 - 0,0359 = 0,682$; or le χ de l'oxygène est à l'état gazeux :

$$10^6 \chi = + 106,2$$

on aurait alors :

$$x \cdot 106,2 \cdot 10^{-6} - 0,718 \cdot 10^{-6} (100 - x) = - 68,2 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 0,034 \%$$

soit à 0° et à 760 mm. de mercure 23 cc. 8 pour 100 grammes^s de nicotine.

Il y a là une méthode de dosage de l'oxygène gazeux en masse qui pourrait peut-être se réaliser.

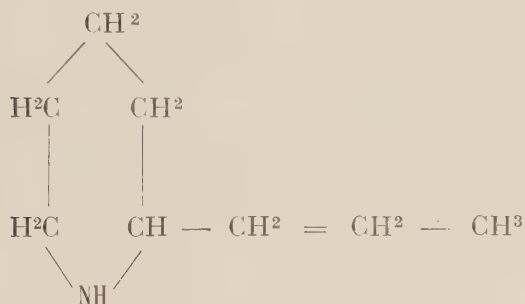
4° Cicutine. — Un essai a été fait avec un échantillon de cicutine¹. Très résinifié, cet échantillon a dû être purifié et

1. Echantillon gracieusement mis à ma disposition par M. le professeur Délépine.

nous n'avons pu obtenir qu'une quantité d'alcaloïde « supposé » pur trop faible pour remplir une ampoule. Nous avons fait la mesure quand même; elle est sûrement au-dessous de la vraie valeur.

$10^6 \chi = -0,756$. L'additivité chimique donnerait avec la formule classique $C^8H^{17}N = 127$.

— $10^6 \chi^M = 103,344$ ce qui correspondrait à $10^6 \chi = -0,814$



CHAPITRE V

ETUDE DE QUELQUES SOLIDES PULVÉRISÉS

Cette étude comporte quelques difficultés.

En premier lieu la pulvérisation doit être faite dans un mortier rigoureusement exempt de fer (en verre, par exemple) ou bien entre deux feuilles de papier filtre sans cendres par écrasement avec un cylindre. Il est bon après cela, si le corps est soluble dans l'eau d'en faire une solution aqueuse et d'y chercher le fer au ferrocyanure.

Cette précaution que nous n'avions pas tout d'abord observée s'est montrée indispensable par le fait que trois séries de mesures faites sur les chlorures de potassium et de sodium ont été faussées entièrement par la présence de traces de fer.

Ces difficultés mises à part, il en subsiste une autre : il est impossible de remplir complètement l'espace utile du tube avec la poudre obtenue et les cavernes d'air qui subsistent font que

le terme $Hg \frac{dH_g}{dx}$ n'est pas le même pour deux mesures aussi

voisines que possible. Quant au tassement du solide il doit se faire avec un agitateur en verre, ce qui limite considérablement le maximum de tassement à obtenir.

Il semble *a priori* que la meilleure solution serait de fondre, lorsque cela est possible, le solide dans le tube même, mais alors l'espace occupé après la solidification est tout à fait

indéfini. En effet, lorsque après fusion le tube se refroidit, la substance se solidifie d'abord au contact des parois et il reste dans l'axe du tube une partie liquide qui une fois prise présente un cratère. On peut, il est vrai, combler ce cratère en le remplissant de solide, liquifié, mais, même en opérant dans le vide, il reste des bulles d'air qui ont un volume total au moins égal à l'air des cavernes dues au tassement.

Lorsque M. Chéveneau a déterminé le coefficient d'aimantation de l'aluminium(36), il a tourné la difficulté en préparant des lingots de ce métal épousant exactement la forme intérieure du tube. Ce procédé ne peut pas malheureusement être généralisé. Ajoutons d'ailleurs que l'ajustage du solide dans le tube nécessite des opérations mécaniques pour lesquelles il est difficile d'opérer en l'absence absolue de fer.

Nous avons fait quelques essais sur le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium et le chlorhydrate d'hydroxylamine qui semblent montrer, ce qui était à prévoir, qu'il faut de nombreuses mesures pour arriver à un résultat considéré comme bon.

Chlorure de sodium. — Nous avons fait sur ce sel, sept séries de mesures, et nous n'avons considéré une mesure comme bonne, que lorsque dix écarts mesurés successivement ne différaient entre eux au maximum que de deux unités. D'ailleurs, en général, lorsque le tube était bien placé cette différence était au maximum de 0,5.

Première série. — Sel qui en solution aqueuse donne une très légère teinte verte au ferrocyanure.

Ecart dû au tube seul :

$$\Delta'' = -91,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

Ecart dû au tube et à l'eau :

$$\Delta' = -271,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

Ecart dû au tube et au sel :

$$\Delta = -204,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\text{Masse d'eau } m' = 0 \text{ gr. } 5625 \pm 0,0002$$

$$\text{Masse de sel } m = 0 \text{ gr. } 5240 \pm 0,0002$$

En appliquant la formule :

$$10^6 \chi = -0,72 \text{ r } \left[\left(1 + 0,04 \left(1 - \frac{1}{\text{r D}} \right) \right) \right]$$

$$10^6 \chi = -0,483 \pm 0,008, \text{ donc à } 1,6 \% \text{ près.}$$

Deuxième série. — Rien au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -95,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de six mesures)}$$

$$\Delta' = -262 \pm 0,5 \text{ (moyenne de neuf mesures)}$$

$$\Delta = -237 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5800 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 6975 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,516 \pm 0,007, \text{ donc à } 1,4 \% \text{ près.}$$

Troisième série. — Légère teinte au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -82 \pm 0,5 \text{ (moyenne de huit mesures)}$$

$$\Delta' = -279,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de six mesures)}$$

$$\Delta = -220 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 6122 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 6594 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,472 \pm 0,006, \text{ donc à } 1,3 \% \text{ près.}$$

Quatrième série. — Rien au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -95,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta' = -262 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -236 \pm 2 \text{ (moyenne de vingt-deux mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5800 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 6975 \pm 0,0002$$

Cinquième série. — Rien au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -82 \pm 0,5 \quad (\text{moyenne de quatre mesures})$$

$$\Delta' = -251 \pm 0,5 \quad (\text{moyenne de dix mesures})$$

$$\Delta = -198 \pm 2 \quad (\text{moyenne de dix-huit mesures})$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5665 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 5719 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,507 \pm 0,014, \text{ donc à } 2,8\% \text{ près.}$$

Sixième série. — Rien au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -82 \pm 0,5 \quad (\text{moyenne de six mesures})$$

$$\Delta' = -251 \pm 0,5 \quad (\text{moyenne de dix mesures})$$

$$\Delta = -213 \pm 2 \quad (\text{moyenne de vingt-quatre mesures})$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5719 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 5665 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,523 \pm 0,013, \text{ donc à } 2,6\% \text{ près.}$$

Septième série. — Rien au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -95,5 \pm 0,5 \quad (\text{moyenne de six mesures})$$

$$\Delta' = -262 \pm 0,5 \quad (\text{moyenne de onze mesures})$$

$$\Delta = -239 \pm 1 \quad (\text{moyenne de dix mesures})$$

$$m' = -0 \text{ gr. } 580 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 6975 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,521 \pm 0,009, \text{ donc à } 1,7\% \text{ près.}$$

Résultat. — Hormis les première et troisième séries, nous pouvons après cent quatre mesures (dont vingt faussées par le fer) considérer le χ du chlorure de sodium comme compris entre les cinq intervalles suivants :

0,509	—————	0,523
0,500		0,524
0,493		0,521
0,510		0,536
0,512		0,530

Ces cinq intervalles ont tous une partie commune :

$$0,512 \text{ ————— } 0,521$$

Nous prenons donc :

$10^6 \chi = -0,5165 \pm 0,0045$

Sel fondu. — Un essai fait sur le sel fondu nous a donné :

$\Delta'' = -83 \pm 0,5$	$\Delta' = -275 \pm 0,5$	$\Delta = -234,5 \pm 2$
(six mesures)	(dix mesures)	(dix mesures)

$m' = 0 \text{ gr. } 5971$	$m = 0, \text{ gr. } 681$
$10^6 \chi = -0,504 \pm 0,005$	

Remarquons que les écarts observés sont bien plus réguliers avec l'eau qu'avec le sel.

On remarquera également que le tube qui a servi aux deuxième, quatrième, septième séries a fourni des résultats excellents. Il est vrai que nous nous sommes efforcé d'avoir la même masse d'eau et de sel dans ces trois séries.

Par contre le tube des troisième, cinquième et sixième séries s'est montré moins constant.

Enfin, le sel fondu n'a pas donné de meilleurs résultats, bien au contraire, que le sel pulvérisé tassé. De plus la masse de sel occupait un volume bien plus faible que l'eau et plus faible même que celui occupé par le sel de la septième série puisque le rapport des masses de sel et d'eau est pour le sel fondu :

$$\frac{6810}{5971} = 1,140$$

et pour celui de la septième série :

$$\frac{6975}{5800} = 1,202$$

On sait que la densité du sel pur est 2,17.

Chlorure de potassium. — Opérant comme pour le chlorure de sodium, les six séries suivantes ont donné :

Première série :

$$\Delta'' = -86,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de six mesures)}$$

$$\Delta' = -253 \pm 0,5 \text{ (moyenne de six mesures)}$$

$$\Delta = 175,25 \pm 0,5 \text{ (moyenne de vingt mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5810 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 4637 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,517 \pm 0,009, \text{ donc à } 1,8 \text{ \% près.}$$

Le sel n'avait rien donné au ferrocyanure.

Deuxième série : (même tube que pour la 7^e série du ClNa)

$$\Delta'' = -95,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de quatre mesures)}$$

$$\Delta' = -262 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -208 \pm 0,5 \text{ (moyenne de quinze mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5800 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 6218 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,455 \pm 0,007, \text{ donc à } 1,5 \text{ \% près.}$$

Le sel contient des traces de fer décelées au ferrocyanure.

Troisième série. — Même échantillon que ci-dessus (traces de fer).

Δ'' , Δ' et m' sont les mêmes

$$\Delta = -191 \text{ (une seule mesure)}$$

$$m = 0 \text{ gr. } 5060 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,477$$

Quatrième série. — (Sel ne donnant rien au ferrocyanure)

$$\Delta'' = -70 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta' = -225,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -194,75 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 6374 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 5609 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,514 \pm 0,008 \text{ à } 1,5 \text{ \% près}$$

Cinquième série. — Rien au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -83 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta' = -266 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -224,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 6010 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 6477 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,522 \pm 0,007, \text{ donc à } 1,3 \text{ \% près.}$$

Sixième série. — Rien au ferrocyanure.

$$\Delta'' = -70 \pm 0,5 \text{ (moyenne de six mesures)}$$

$$\Delta' = -245 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -208,5 \pm 1 \text{ (moyenne de vingt mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5735 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 631 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,521 \pm 0,009 \text{ à } 1,7 \text{ \% près.}$$

Résultat. — Des 76 mesures, dont 16 à éliminer en raison des traces de fer, il résulte que le $10^6 \chi$ du chlorure de potassium est compris dans les quatre intervalles suivants :

0,508	—————	0,526
0,506		0,522
0,515		0,529
0,512		0,530

L'intervalle commun étant 515 — 522, nous prenons :

$$10^6 \chi = -0,5185 \pm 0,0035$$

Sel fondu. — Un essai sur sel fondu a encore été décevant. Il a donné :

$$\begin{aligned} \Delta'' &= -83 & \Delta' &= -271 & \Delta &= -230 \\ m' &= 0 \text{ gr. } 612 \pm 0,0002 & m &= 0 \text{ gr. } 661 \pm 0,0002 \\ & & 10^6 \chi &= -0,527 \end{aligned}$$

et le rapport $\frac{m}{m'} = 1,08$, alors que la densité du sel est 1,99.

Chlorure d'ammonium. — Nous avons fait sur ce sel de densité 1,67 trois séries de mesures seulement. Le sel était exempt de fer.

Première série :

$$\begin{aligned} \Delta'' &= -70 \pm 0,5 \text{ (moyenne de quatre mesures)} \\ \Delta' &= -235 \pm 0,5 \text{ (moyenne de huit mesures)} \\ \Delta &= -206,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de quinze mesures)} \\ m' &= 0 \text{ gr. } 5753 \pm 0,0002 & m &= 0 \text{ gr. } 4528 \pm 0,0002 \\ 10^6 \chi &= -0,679 \pm 0,009 \text{ donc à } 1,3 \text{ \% près.} \end{aligned}$$

Deuxième série :

$$\begin{aligned} \Delta'' &= -83 \pm 0,5 \text{ (moyenne de six mesures)} \\ \Delta' &= -275 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)} \\ \Delta &= -220,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de huit mesures)} \\ m' &= 0 \text{ gr. } 5971 \pm 0,0002 & m &= 0 \text{ gr. } 4525 \pm 0,0002 \\ 10^6 \chi &= -0,690 \pm 0,009 \text{ à } 1,3 \text{ \% près.} \end{aligned}$$

Troisième série :

$$\Delta'' = -81,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de huit mesures)}$$

$$\Delta' = -269,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de quatre mesures)}$$

$$\Delta = -241,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de douze mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 6107 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 5525 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,687 \pm 0,008 \text{ à } 1,2\% \text{ près.}$$

Résultat. — Des trente-cinq mesures précédentes il résulte que le $10^6 \chi$ est dans les trois intervalles :

$$0,670 \text{ ————— } 0,688$$

$$0,681 \text{ ————— } 0,699$$

$$0,679 \text{ ————— } 0,695$$

L'intervalle commun étant 681 — 688 nous prenons :

$$10^6 \chi = -0,6845 \pm 0,0035$$

Chlorhydrate d'hydroxylamine. — Nous n'avons fait sur ce corps¹ que trois séries de mesures également. Sa densité est 1,67.

Première série. — Sel bien sec.

$$\Delta'' = -70 \pm 0,5 \text{ (moyenne de quatre mesures)}$$

$$\Delta' = -262 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -240 \pm 0,5 \text{ (moyenne de trente mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5823 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 6440 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,591 \pm 0,007 \text{ donc à } 1,2\% \text{ près.}$$

¹ Préparé par M. Pascal à la Faculté des sciences de Lille et qu'il m'a gracieusement prêté.

Deuxième série. — Le sel bien sec lors de l'introduction dans le tube était humide le lendemain lorsque nous avons fait les mesures.

$$\Delta'' = -88 \pm 0,5 \text{ (moyenne de quatre mesures)}$$

$$\Delta' = -262 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -248,5 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5635 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 5935 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,635 \pm 0,008 \text{ donc à } 1,3 \% \text{ près.}$$

Troisième série. — Sel bien sec.

$$\Delta'' = -83 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta' = -275 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$\Delta = -224 \text{ (résultat remarquable, onze mesures nous ayant donné invariablement ce nombre).}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5971 \pm 0,0002 \quad m = 0 \text{ gr. } 5320 \pm 0,0002$$

$$10^6 \chi = -0,600 \pm 0,004 \text{ donc à } 0,6 \% \text{ près.}$$

Résultat. — Il semble logique d'éliminer les résultats de la deuxième série, les deux autres correspondant à 41 mesures nous ayant donné 0,591 et 0,600 différant de moins de 2 %.

Nous poserons :

$$10^6 \chi = -0,595 \pm 0,005$$

CONCLUSION

Comparons nos résultats à ceux fournis par différents auteurs. Pour le chlorure de sodium nous trouvons :

$$10^6 \chi_{\text{ClNa}} = -0,516$$

Hocart(37) donne pour le χ moléculaire — 30,1 ce qui correspond à — 0,515.

Pour le chlorure de potassium nous donnons :

$$10^6 \chi_{\text{ClK}} = - 0,518$$

Pascal(31) donne pour le $10^6 \chi$ moléculaire — 38,45 ce qui correspond à — 0,516.

Pour le chlorure d'ammonium nous donnons :

$$- 10^6 \chi_{\text{ClNH}_4} = - 0,6845$$

Pascal(38) pour le $10^6 \chi$ moléculaire fixe — 36,85 ce qui donne — 0,6887 ou — 0,689 par excès.

Enfin pour le chlorhydrate d'hydroxylamine nous donnons

$$10^6 \chi_{\text{ClH} \cdot \text{NH}^2\text{OH}} = - 0,595$$

Gray et Farquharson(23) donnent pour le $10^6 \chi$ moléculaire — 42,45 ce qui correspondrait à — 0,610.

Ici l'écart est assez fort, cependant, comme dans le même mémoire ces auteurs donnent pour ClK moléculaire la valeur — 36,15 ce qui correspondrait à :

$$10^6 \chi_{\text{ClK}} = - 0,485$$

et pour ClNH_4 moléculaire — 35,71 ce qui correspondrait à

$$10^6 \chi_{\text{ClNH}_4} = - 0,667$$

nous croyons notre valeur bonne.

D'ailleurs l'additivité chimique donnerait :

$$10^6 \chi_M \text{ClH} = - 22 \text{ (1)}$$

$$10^6 \chi_A \text{N} = - 5,568 \text{ (2)}$$

$$10^6 \chi_A \text{H} \chi_3 = - 8,784 \text{ (2)}$$

$$10^6 \chi_A \text{O} = - 4,610 \text{ (2)}$$

$$10^6 \chi_M \text{ClH.NH}^2\text{OH} = - 40,962$$

ce qui correspondrait à :

$10^6 \chi \text{ClH.NH}^2\text{OH} = - 0,589$, différant de 1% de notre valeur.

1. Voir *Journ. de Phys.*, série VII, t. I, n° 6, p. 189. — Hocart, Perrakis, Reichneder.

2. Pascal, voir (27), (31), (32).

CHAPITRE VI

SOLIDES NOYES DANS UN LIQUIDE NE LES DISSOLVANT PAS

Les résultats précédents, relatifs aux solides cristallisés sont certainement bons. Cependant il ne faut pas oublier que nous n'avons accepté que les mesures présentant de la régularité dans les écarts. Nous n'avons pas tenu compte des mesures irrégulières qui porteraient le nombre de nos expériences au minimum à trois cents sur le chlorure de sodium seul. C'est dire qu'il faut de très nombreuses mesures sur les solides pour apercevoir une certitude dans les innombrables chiffres obtenus.

Comme les liquides donnent de bien meilleurs résultats que les solides, nous avons eu l'idée de noyer dans l'eau les cristaux de chlorure de sodium. Dans ces conditions on atteint un équilibre constitué par un excès de sel solide dans sa solution saturée aqueuse.

Voici les premiers résultats obtenus.

Première expérience.

$$\begin{aligned}\Delta'' &= -82 \pm 0,5 \text{ (dix mesures)} \\ \Delta' &= -261,5 \pm 0,5 \text{ (dix mesures)} \quad m' = 0 \text{ gr. } 5626 \pm 0,0002 \\ \Delta &= -218,75 \pm 0,5 \text{ (dix mesures)} \\ \text{Masse de sel} &: 0 \text{ gr. } 3631 \pm 0,0002 \\ \text{Masse d'eau} &: 0 \text{ gr. } 1741 \pm 0,0002 \\ \text{Total} &: 0 \text{ gr. } 5372 \pm 0,0004\end{aligned}$$

Nous avons laissé le tube dans la balance magnétique pendant 4 jours. Au bout de ce temps vraisemblablement l'équilibre était atteint. C'est alors que nous avons mesuré le Δ . La température étant 20°, la solution saturée renferme pour 100 d'eau d'après les tables des constantes (39), 35,82 % de sel ce qui fait pour nos 0 gr. 1,741 d'eau : 0 gr. 0623 de sel dissous.

Nous sommes donc en présence de :

0 gr. 2364 de solution saturée.

0 gr. 3008 de sel solide.

Calcul de la densité. — La solution saturée à 20° a comme densité 1,2, le sel 2,17 en admettant que l'additivité s'applique au sel et à la solution saturée, quant à la densité du mélange, cela nous donne $D = 1,6$ environ.

Calcul du χ . — Nous calculons maintenant le χ comme pour un corps unique de densité 1,6 (pour la correction du magnétisme de l'air), ce qui nous donne à 2 % près :

$$10^6 \chi = - 0,579 \pm 0,012$$

Deuxième expérience. — Même tube, donc mêmes Δ'' , Δ' , m' . Température 20°

Masse de sel : 0 gr. 1780 $\pm$ 0,0002

Masse d'eau : 0 gr. 4679 $\pm$ 0,0002

Total : 0 gr. 6459 $\pm$ 0,0004

Soit en raisonnant comme ci-dessus :

0 gr. 6355 de solution saturée.

0 gr. 0104 de sel libre

Densité calculée 1,2.

$$\Delta = - 270 \pm 0,5 \text{ (moyenne de dix mesures)}$$

$$10^6 \chi = - 0,661 \pm 0,013 \text{ à } 2 \text{ \% près.}$$

Troisième expérience :

Même tube, mais autre étalonnage avec l'eau.

$$\Delta'' = - 82 \pm 0,5 \text{ (dix mesures)} \quad \Delta' = - 250,5 \pm 1 \text{ (dix mes.)}$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5705 \quad \text{température } 20^\circ$$

$$\text{Masse de sel} : 0 \text{ gr. } 5225 \pm 0,0002$$

$$\text{Masse d'eau} : 0 \text{ gr. } 2638 \pm 0,0002$$

$$\text{Total} : 0 \text{ gr. } 7863 \pm 0,0004$$

Cela correspond à :

$$0 \text{ gr. } 3583 \text{ de solution saturée}$$

$$0 \text{ gr. } 1972 \text{ de sel solide}$$

$$\text{Densité} = 1,6$$

$$\Delta = - 268,5 \text{ (moyenne de 10 mesures)}$$

$$10^6 \chi = - 0,583 \pm 0,012$$

Quatrième expérience. — Même tube, mais autre étalonnage avec une autre masse d'eau.

$$m' = 0 \text{ gr. } 5657 \pm 0,0002$$

$$\Delta'' = - 82 \pm 0,5 \text{ (dix mesures)}$$

$$\Delta' = - 247,5 \pm 0,5 \text{ (dix mesures)}$$

$$\text{Masse de sel} : 0 \text{ gr. } 5628 \pm 0,0002$$

$$\text{Masse d'eau} : 0 \text{ gr. } 1887 \pm 0,0002$$

$$\text{Température} : 20^\circ$$

$$\text{Total} : 0 \text{ gr. } 7515 \pm 0,0004 \text{ soit :}$$

0 gr. 2563 de solution saturée

0 gr. 4952 de sel libre

Densité = 1,7

$\Delta = - 252,5$ (moyenne de dix mesures)

$10^6 \chi = - 0,563 \pm 0,012$

Cinquième expérience. — Même tube, même étalonnage que ci-dessus, donc mêmes Δ'' , Δ' , m' . Température 20°.

Masse de sel : 0 gr. 4655 $\pm$ 0,0002

Masse d'eau : 0 gr. 0120 $\pm$ 0,0002

Total : 0 gr. 4775 $\pm$ 0,0004

soit :

0 gr. 0163 de solution saturée

0 gr. 4492 de sel libre

Densité = 2,1

$\Delta = - 181$ (moyenne de 10 mesures) $\pm$ 0,5

$10^6 \chi = - 0,517 \pm 0,012$

Résultats. — Ramenons toutes ces mesures à 100 grammes de mélange, on a alors en se basant sur le pourcentage en solution saturée :

1 ^{re} expérience	44	% de solution saturée	$10^6 \chi = - 0,579$
2 ^e	—	98,3 %	— = - 0,661
3 ^e	—	45,56 %	— = - 0,583
4 ^e	—	34,15 %	— = - 0,563
5 ^e	—	3,41 %	— = - 0,517

La courbe (fig. 17) donne l'allure des variations de χ en fonction du % en solution saturée. On a ainsi :

$10^6 \chi_{\text{sol. sat.}} = - 0,664$

$10^6 \chi_{\text{sel crist.}} = - 0,513$

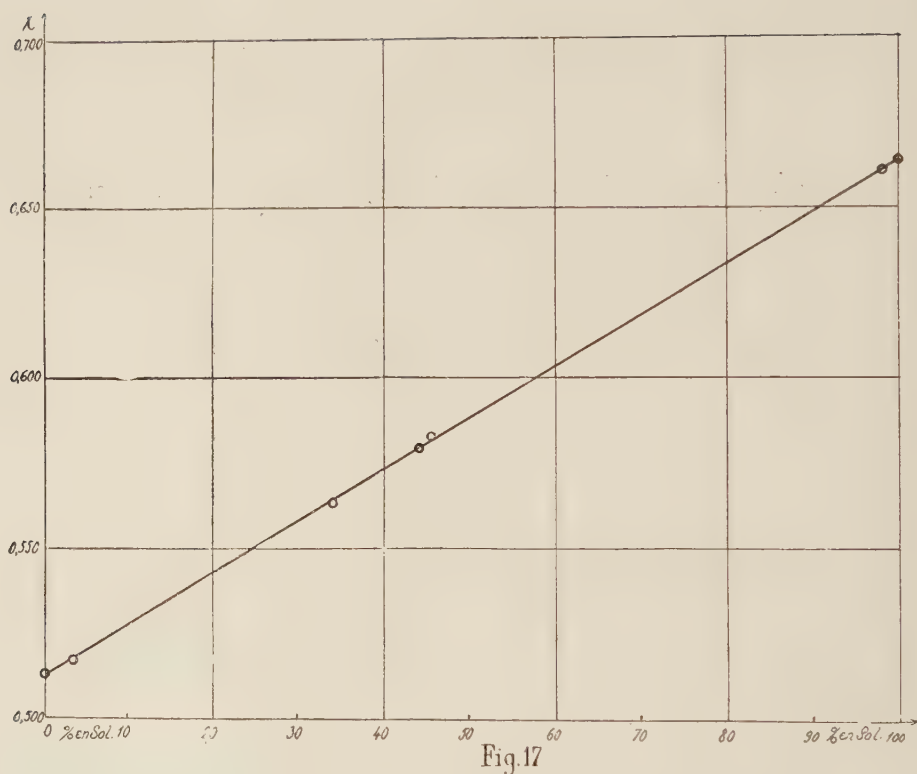


Fig. 17

Discussion. — La courbe précédente semble montrer une additivité parfaite entre le χ des solutions saturées et le χ du sel cristallisé. Il faut cependant remarquer que malgré l'utilisation du même tube dans les cinq expériences l'étalonnage de l'eau, base même de la mesure, s'est montré très irrégulier. En effet :

$$1^{\text{re}} \text{ expérience } \frac{\Delta' - \Delta''}{m'} = 319 \quad (\text{même valeur pour la } 2^{\text{e}})$$

$$3^{\text{e}} \text{ expérience } \frac{\Delta' - \Delta''}{m'} = 295,3$$

$$4^{\text{e}} \text{ expérience } \frac{\Delta' - \Delta''}{m'} = 292,4 \quad (\text{même valeur pour la } 5^{\text{o}})$$

Les première et deuxième expériences devraient donc donner un χ trop faible. Si on remplace l'étalonnage 319 par 295,3 on arrive à — 0, 627 pour la première expérience et — 0,718 pour la deuxième.

Des erreurs inexplicables se sont donc glissées dans nos mesures et se sont compensées.

Application de cette méthode au sulfocyanate de potassium avec un tube de gros calibre,

Les tubes nous ayant servi aux mesures des χ des liquides s'étant montrés excellents, nous avons supposé que la meilleure méthode serait la suivante :

1^o Faire une solution saturée d'un solide dans un solvant approprié et mesurer son χ par la méthode des liquides (passage par les susceptibilités) dans les tubes déjà décrits.

2^o Faire une mesure du χ du mélange solide et solution saturée d'un tube comme celui de la figure 18 (occupant tout l'espace utile de l'entrefer) à trait de repère α .

3^o Appliquer l'additivité à ce mélange en se servant du χ de la solution saturée trouvé dans la mesure précédente. Nous nous sommes adressés au sulfocyanate de potassium pour nous dégager du souci de la présence de fer. Aucune mesure, à notre connaissance, n'a été faite sur ce corps.



Fig.18

A. Sulfocyanale de potassium et eau distillée ordinaire.

1° Solution saturée. $\Delta'' = + 200 \pm 0,5$ Temp. 17° .

Titre : 68,17% $\Delta' = - 436 \pm 0,5$

$m' = 1 \text{ gr. } 5603 \pm 0,0002$ $m = 2 \text{ gr. } 2127 \pm 0,0002$

Densité = 1,417 $\Delta = - 427 \pm 0,5$

$10^6 \chi_{\text{solut.}} = - 0,500 \pm 0,002$	donc à 0,4% près
---	---------------------

2° Solide et solution saturée. $\Delta'' = - 52$

$\Delta' = - 700 \pm 0,5$. Le miroir étant à 3 m. 300 de la règle, l'écart dépasse la limite de confusion de l'arc et la tan-

tangente qui est 560. Nous corrigeons donc cette valeur par un simple calcul trigonométrique ce qui nous donne :

$$\begin{aligned}\Delta'_{\text{arc}} &= - 697 \pm 0,5 \\ m' &= 1 \text{ gr. } 7092 \pm 0,0002 & m &= 2 \text{ gr. } 8953 \pm 0,0002 \\ \Delta &= - 804 \pm 0,5 & \text{Température } &17^{\circ} 8 \\ \Delta'_{\text{arc}} &= - 800 \pm 0,5\end{aligned}$$

$$\text{Densité approchée du mélange} \frac{2,8953}{1,7092} = 1,6$$

$10^6 \chi_{\text{mélange}} = - 0,494 \pm 0,002$	donc à 0,4 % près
--	-------------------

3° *Additivité.* — Le mélange précédent de masse totale 2 gr. 8953 contenait :

0 gr. 6392 de solution saturée à 0 gr. 00050 près
2 gr. 2561 de sel solide à 0,00025 près

En appliquant l'additivité, on a :

$$0 \text{ gr. } 6392 \times 0,500 + 2 \text{ gr. } 2561 \chi = 2 \text{ gr. } 8953 \times 0,494$$

$10^6 \chi = - 0,4922 \pm 0,0044$	donc à 0,9 % près
-----------------------------------	-------------------

B. *Sulfocyanate de polassium et eau bi-distillée.*

1° *Solution saturée.* — Même tube que précédemment, c'est-à-dire :

$$\Delta'' = +200 \pm 0,5 \quad \Delta' = -436 \pm 0,5 \quad m' = 1, \text{ gr. } 5603 \pm 0,0002$$

Titre de la solution : 68,58 %

$$\Delta = -559 \pm 0,5 \text{ (on est à la limite de la correction)}$$

$$m = 2 \text{ gr.}, 2262 \pm 0 \text{ gr.}, 0002 \quad \text{Densité} = 1,426$$

$$\text{Température } 18^{\circ}5$$

$10^6 \chi_{\text{solut.}} = -0,606 \pm 0,002$	donc à 0,4 % près
--	-------------------

Ecart énorme avec la solution à l'eau distillée de (A), le titre est un peu plus fort cependant, mais n'explique pas cet écart.

2° *Solide et solution saturée.* — $\Delta'' = -64$

$$\Delta' = -767 \pm 0,5 \quad \Delta'_{\text{arc}} = -763 \pm 0,5 \quad \text{Température } 18^{\circ}3$$

$$m' = 1 \text{ gr. } 8042 \pm 0,0002 \quad m = 2 \text{ gr.}, 9547 \pm 0,0002$$

$$\Delta = -900 \pm 0,5 \quad \Delta_{\text{arc}} = -894 \pm 0,5$$

Densité approchée du mélange 1,6.

$10^6 \chi_{\text{mélange}} = -0,525 \pm 0,002$	à 0,4 % près
---	--------------

3° *Additivité.* — Le mélange précédent de masse totale 2 gr. 9547 contenait :

2 gr. 1172 de sel solide à 0 gr. 00025 près

0 gr., 8575 de solution saturée à 0 gr., 0005 près

L'additivité donne :

$10^6 \chi = -0,4929 \pm 0,0044$	à 0,9 % près
----------------------------------	--------------

Ce résultat est remarquable et affirme la possibilité de mesurer les χ des solides par cette méthode.

C. Sulfocyanate de potassium fondu dans le tube même

Le tube large de la figure 18 donnant des écarts très gros lorsqu'il est bien plein, en raison de son gros volume, et la lecture de ces écarts ayant une plus grande stabilité qu'avec les anciens tubes cylindriques, il nous a paru intéressant de faire un essai avec le sel fondu dans ce tube, le sulfocyanate de potassium se prêtant bien à la fusion. L'opération a été faite avec le plus grand soin, à tel point que la densité du sel une fois fondu et solidifié, mesurée dans le tube même utilisé comme « flacon » a été de 1,86 alors que la densité vraie est 1,88. Le cratère dont nous avons parlé précédemment a été comblé dans le vide par du nouveau sel de sorte qu'aucune bulle d'air visible ne souillait le solide, l'opération étant terminée. Le tube utilisé était le même que ci-dessus, c'est-à-dire :

$\Delta'' = -64$ $\Delta' = -763 \pm 0,5$ $m' = 1 \text{ gr. } 8042 \pm 0,0002$
 $\Delta = -958 \pm 0,5$ $\Delta_{\text{arc}} = -951 \pm 0,5$ $m = 3 \text{ gr. } 3723 \pm 0,0002$
 température 20°.

$10^6 \chi = -0,4931 \pm 0,0019$	à 0,4 % près.
----------------------------------	---------------

D. Sulfocyanate de potassium et alcool absolu.

Ce sel étant soluble dans l'alcool éthylique absolu nous avons fait un essai avec ce solvant :

1° *Solution saturée.*

$\Delta'' = + 200$ $\Delta' = - 426 \pm 0,5$ $m' = 1$ gr. $5603 \pm 0,0002$
même tube que précédemment; titre de la solution 6,1 %

$m = 1$ gr. $2939 \pm 0,0002$ température $19^{\circ} 6$
densité 0,829 $\Delta' = - 367 \pm 0,5$

$10^6 \chi_{\text{solut.}} = - 0,770 \pm 0,003$	à 0,4 % près.
---	---------------

2° *Solide et solution saturée,*

$\Delta'' = - 52$ $\Delta_{\text{arc}} = - 697$ $m' = 1$ gr. 7092 comme en
A. 2° (même tube)

$m = 2$ gr. 5125 température 19° Densité approchée du
mélange : 1,4

$\Delta' = - 783$ $\Delta_{\text{arc}} = - 780$

$10^6 \chi_{\text{mél.}} = - 0,554 \pm 0,0016$	à 0,3 % près
--	--------------

3° *Additivité.* — Notre mélange de masse 2 gr. 5125 contenait :

2 gr. $0453 \pm 0,0002$ de sulfocyanate solide.

0 gr. $4672 \pm 0,0004$ de solution saturée.

L'additivité donne alors :

$10^6 \chi = - 0,5046 \pm 0,0040$	à 0,9 % près
-----------------------------------	--------------

E. *Sulfocyanate de potassium et acétone.*

Plusieurs essais ont été faits sur l'acétone dite pure du commerce. Ils ont été décevants. Nous avons alors préparé la combinaison bisulfitique qui nous a conduit à une acétone donnant satisfaction quant à l'additivité avec le sulfocyanate.

1° *Solution saturée.* $\Delta'' = + 200 \pm 0,5$ $\Delta' = - 436 \pm 0,5$
 $m' = 1 \text{ gr. } 5603 \pm 0,0002$ $m = 1 \text{ gr. } 3573 \pm 0,0002$
 $\Delta = - 315 \pm 0,5$ température $21^{\circ}2$ Densité 0,933

$10^6 \chi_{\text{solut.}} = - 0,618 \pm 0,002$	à 0,4 % près
---	--------------

Titre de la solution 17,9 %.

2° *Solide et solution saturée.* $\Delta'' = - 84$ $\Delta'_{\text{arc}} = - 763$
 $m' = 1 \text{ gr. } 8057$

(on remarquera que l'étalonnage à l'eau a donné un même Δ' que pour (C) avec une masse d'eau un peu différente. Cependant le rapport $\frac{\Delta' - \Delta''}{m'}$ qui était égal à 387,4 vaut ici 387,1

l'écart entre ces deux valeurs est de 0,09 % ce qui montre l'excellence des résultats pour les liquides avec un tube à gros volume occupant tout l'entrefer).

$\Delta = - 802 \pm 0,5$ $\Delta_{\text{arc}} = - 798 \pm 0,5$
 $m = 2 \text{ gr. } 5754 \pm 0,0002$. Densité approchée du mélange = 1,4.
 Température $16^{\circ}8$.

$10^6 \chi_{\text{mél.}} = - 0,530 \pm 0,0015$	à 0,3 % près
--	--------------

3° *Additivité.* — Le mélange de masse totale 2 gr. 5754 contenait :

2 gr. 0174 $\pm$ 0,0002 de sel solide.

0 gr. 5580 $\pm$ 0,0004 de solution saturée.

L'additivité donne :

$$10^6 \chi = -0,5056 \pm 0,0040 \quad \text{à } 0,9 \% \text{ près}$$

Résultats et remarques. — Nos cinq résultats :

0,4922 $\pm$ 0,0044

0,4929 $\pm$ 0,0044

0,4931 $\pm$ 0,0019

0,5046 $\pm$ 0,0040

0,5056 $\pm$ 0,0040

présentent entre les valeurs extrêmes un écart de 2,68 %. Nous nous sommes demandé à quoi attribuer cet écart. Les deux derniers résultats relatifs à l'alcool et l'acétone sont les plus forts. Nous avons supposé que ces solvants étant volatils il y avait peut-être, pendant les manipulations, une perte de solvant par évaporation correspondant alors à une augmentation de la masse de sel solide non dissous. *A priori* cela semblerait expliquer l'écart en excès de la valeur de χ . Nous avons alors supposé que dans le cas de l'alcool nous avions perdu par évaporation 1/20 de cm³ de ce solvant (ce qui, d'ailleurs, aurait été visible). Dans ces conditions il y aurait eu diminution de la masse totale, diminution de la masse de

solution saturée et augmentation de la masse de sel dissous. D'après nos calculs le mélange aurait eu une masse de 2 gr. 47365 et aurait contenu :

2 gr. 0479 de sel solide

0 gr. 42875 de solution saturée

l'additivité aurait alors donné :

$$10^6 \chi = - 0,5090$$

il y a donc là une raison valable, mais n'expliquant pas tout de même l'écart de 12 unités pour l'alcool et de 13 unités pour l'acétone, d'autant plus que le tube était bouché pendant les pesées et mesures.

D'autre part, le remplissage a été fait avec un tel soin qu'une fois bouché le tube ne peut pas avoir perdu beaucoup par évaporation.

Considérant néanmoins les résultats sur l'alcool et l'acétone comme un peu forts, nous prenons comme valeur du χ la moyenne entre les quatre valeurs suivantes :

0,4929

0,4931

0,5046

0,5056

ce qui donne :

$10^6 \chi = - 0,499 \text{ à moins de } 1 \% \text{ près}$

Ajoutons que le sel utilisé avait été fondu puis pulvérisé et desséché dans le vide sulfurique pendant 15 jours avant chaque mesure.

Nos solutions saturées contenaient :

- 213 gr. 556 de sel à 17° pour 100 gr. d'eau (1^{re} solution)
- 218 gr. 300 de sel à 18° 5 pour 100 gr. d'eau (2^e solution)
- 6 gr. 5464 de sel à 19° 6 pour 100 gr. d'alcool
- 21 gr. 9 de sel à 21° 2 pour 100 gr. d'acétone.

D'après Rüdorff(40) nous aurions dû avoir à 20° :

217 gr. 525 de sel pour 100 gr. d'eau, soit 68,5 %

et d'après Laszczynski(41) à 22° :

20 gr. 962 de sel pour 100 gr. d'acétone, soit 17,2 %

on voit que la première solution aqueuse n'était pas absolument saturée et que la deuxième était sursaturée.

Additivité chimique. — Pascal(42) donne pour le cyanate de potassium auquel il attribue la formule $O = C \equiv N - K$ $10^6 \chi_M = -37,7$ et donne au groupement monovalent $[O = C = N -]$ la part contributive $-19,2 \cdot 10^{-6}$. D'après lui le cyanate, en raison de ces valeurs doit s'écrire comme ci-dessus et non $N \equiv C - O - K$.

Le sulfocyanate pouvant également s'écrire $S = C = N - K$ ou $N \equiv C - S - K$ nous allons admettre $S = C = N - K$ comme formule vraie. Comme $\chi_A S = -15,68 \cdot 10^{-6}$ et $\chi_A O = -4,61 \cdot 10^{-6}$, s'il en est ainsi le groupement $(S = C = N -)$ monovalent aurait comme part contributive $-19,2 \cdot 10^{-6} + 4,61 \cdot 10^{-6} - 15,68 \cdot 10^{-6}$ soit $-30,27 \cdot 10^{-6}$. Comme d'après le même auteur $\chi_A K = -18,5 \cdot 10^{-6}$ il en résulterait

$$\begin{array}{rcl} -10^6 \chi_M [S = C = N -] & = & 30,27 \\ -10^6 \chi_A K & = & 18,5 \\ \hline -10^6 \chi_M [S = C = N - K] & = & 48,77 \end{array}$$

Or, comme la masse, moléculaire, est 97 le χ moléculaire est pour nos valeurs :

$$-106 \chi_M (S=C=N-K) = 0,499 \times 97 = 48,40$$

valeur qui diffère de la précédente de 0,76 %.

Afin de vérifier nos résultats, nous avons fait un essai sur le sulfocyanate d'ammonium.

Sulfocyanate d'ammonium et eau tridistillée.

1° *Solution saturée* : $\Delta'' = + 149 \pm 0,5$ $\Delta' = - 496 \pm 0,5$

$m' = 1$ gr. $6316 \pm 0,0002$ $m = 1$ gr. $8677 \pm 0,0002$

$\Delta = - 555 \pm 0,5$ température : 15° titre inconnu.

Densité : 1,144.

$10^6 \chi_{\text{solut.}} = - 0,689 \pm 0,003$	à 0,4 % près
---	--------------

2 *Solide et solution saturée.* — Même tube que pour SCNK [(B)-2], c'est-à-dire :

$\Delta'' = - 64$; $\Delta'_{\text{arc}} = - 763$; $m' = 1$ gr. 8042 Température 15°

$m = 2$ gr. $2488 \pm 0,0002$ $\Delta = - 855 \pm 0,5$

$\Delta_{\text{arc}} = - 850 \pm 0,5$, Densité approchée du mélange : 1,2

$10^6 \chi_{\text{mélange}} = - 0,651 \pm 0,003$	à 0,4 % près
--	--------------

3° *Additivité.* — Notre mélange de masse 2 gr. 2488 contenait :

1 gr. $5291 \pm 0,0025$ de sel solide

0 gr. $7197 \pm 0,005$ de solution saturée.

L'additivité donne alors :

$$10^6 \chi = - 0,6331 \pm 0,0056 \quad \text{à } 0,9 \% \text{ près}$$

Additivité chimique. — En prenant pour l'hydrogène la valeur $-10^6 \chi_A \text{ H} = 2,928$, l'acide sulfocyanique aurait un χ moléculaire

$$10^6 \chi_M (\text{S}=\text{C}=\text{N} - \text{H}) = - 33,198$$

Or Pascal donne, nous l'avons vu pour CINH^4 , la valeur

$$10^6 \chi_M \cdot \text{CINH}^4 = - 36,85$$

et pour ClH on admet

$$10^6 \chi_M \text{ ClH} = - 22,00$$

Il en résulterait :

$$10^6 \chi_M (\text{NH}^3) = - 14,85$$

En écrivant le sulfocyanate d'ammonium :

$\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{H} \cdot \text{NH}^3$ il vient alors :

$$10^6 \chi_M \text{ S}=\text{C}=\text{N}-\text{H} = - 33,198$$

$$10^6 \chi_M \text{ NH}^3 = - 14,850$$

$$10^6 \chi_M \text{ SCNH, NH}^3 = - 48,048$$

Or en prenant comme masse moléculaire de ce sel $\text{SCN} \cdot \text{NH}^4 = 76$, il vient :

$$10^6 \chi_M \cdot \text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{H} \cdot \text{NH}^3 = - 48,108$$

l'écart est de 0,12 %, ce qui est excellent.

Conclusion. — De ces essais il résulte que la méthode de mesure du coefficient χ des solides que nous venons de décrire paraît bonne.

Il importe de noter comment le remplissage du tube a été fait, ce remplissage étant de la plus haute importance.

Tout d'abord il faut disposer d'une balance donnant le vingtième de milligramme pour pouvoir être certain du dixième. Le tube large et le tube à orifice capillaire doivent être lavés au préalable. Le mélange sulfochromique s'impose. On lave ensuite au moins dix fois à l'eau distillée. Pour le tube à orifice capillaire ce lavage ne peut se faire qu'à la trompe aussi bien pour le remplissage que pour le vidage. On sèche ensuite les tubes à l'étuve et on les conserve dans un dessiccateur, à acide sulfurique.

Avant toute opération on pèse le tube, et pour ces pesées, on utilise pour le suspendre à la balance un bouchon à crochet comme celui qui sert pour les mesures magnétiques, mais qui reste toujours dans la balance à peser. Nous avons, en effet, remarqué que le bouchon utilisé dans la balance magnétique n'avait jamais le même poids. Comme dans toute balance de précision on se prémunit contre l'humidité, le bouchon destiné aux pesées est toujours sec.

Les tubes étant pesés on les remplit. Pour la solution saturée aucune difficulté, on opère comme si on voulait mesurer la densité de la solution.

Il n'en est pas de même pour le mélange. On pulvérise les cristaux du solide dont on s'occupe avec les précautions déjà indiquées, puis on remplit le tube jusqu'à une hauteur de 1 millimètre environ au-dessus du trait de repère correspondant à la hauteur de l'entrefer. On pèse le tube ainsi garni. On a ainsi la masse de solide. On ajoute de la solution saturée et par un coup de trompe, instantanément le liquide remplit les cavernes que présente le solide. On retire le tube (le coup

de trompe ne doit pas durer plus de deux secondes, sinon il y a perte de liquide). On pèse, on a ainsi la masse de solution saturée ajoutée. A ce moment généralement le niveau du solide est passé au-dessous du repère, on rajoute du solide, on pèse. On rajoute de la solution saturée, nouveau coup de trompe et ainsi de suite jusqu'à ce que le solide affleure exactement au repère. Quand ce résultat est obtenu, connaissant le poids final, on enlève avec un tortillon de papier Joseph (bien se laver les mains avant de faire le tortillon) l'excès de solution saturée. Avec un deuxième tortillon on essuie toute la lumière du tube, puis on pèse, on connaît ainsi par différence la masse de solution saturée retirée. Il suffit d'écrire les pesées les unes au-dessous des autres pour voir clair dans la composition finale du mélange et on a ainsi avec un peu d'habitude les masses de solide et de solution à un demi-milligramme près au maximum. Nous nous sommes toujours trouvés (par le nombre d'opérations) au-dessous de cette limite en comptant une erreur de 0,1 milligramme à chaque pesée avec une balance au vingtième de milligramme.

CHAPITRE VII

QUELQUES ESSAIS SUR L'ADDITIVITÉ DES SOLUTIONS

De nombreux travaux ont été faits sur la question et les résultats obtenus par les différents auteurs sont loin d'être concordants.

G. Meslin (6) dit¹ : «... d'une manière générale, les résultats obtenus avec les solutions ne peuvent être appliqués aux sels cristallisés qu'avec une certaine réserve... »

S. R. Rao et G. Sivaramakrishnan(43) concluent à la suite d'une étude du diamagnétisme des solutions entre liquides que ces solutions obéissent en général à une loi d'additivité.

Mais J. Farquharson(44) observe dans des solutions aqueuses de petits écarts par rapport à l'additivité. J. F. Spencer et Trew (45) étudient les mélanges d'acétone et de chloroforme et constatent que l'écart maximum de la loi linéaire est de 50% (! !) pour le mélange moléculaire.

Etudiant les variations du coefficient d'aimantation des acides chlorhydrique et sulfurique avec la concentration, Farquharson(46) montre que la courbe est fidèle aux divers degrés d'hydratation.

Cependant M^{me} E. Cotton-Feytis (47) fait une étude critique de la loi d'additivité appliquée aux solutions et conclut que les questions d'hydrolyse ont une grosse importance

1. Page 188,

faussant le plus souvent les résultats. Il y a bien l'additivité au point de vue magnétique entre les molécules présentes dans la solution, mais ces molécules ne sont pas forcément celles qu'on a introduites, le solvant ayant pu les modifier.

C'est ainsi que pour le chlorure de chrome vert il y a additivité lorsque la solution aqueuse est fraîche, mais, si on attend, il n'en est plus ainsi, le χ de la solution diminue, passe par un minimum au bout d'un temps dépendant de la température et de la concentration et augmente ensuite lentement.

Pour le chlorure ferrique facilement hydrolysable le phénomène est également très marqué.

Les quelques essais que nous avons faits avec l'ancien tube cylindrique de la balance magnétique sont presque tous mauvais. Par contre, une série de mesures avec le tube large nous a donné satisfaction pour le sulfocyanate de potassium quant à la variation linéaire, mais le χ du sel dissous s'est montré supérieur au χ du sel cristallisé.

Première série. — Solutions aqueuses de chlorure de sodium dans le tube cylindrique.

Première solution :

Masse de chlorure de sodium	0 gr. 1007 $\pm$ 0,0002
Masse d'eau	0 gr. 5008 $\pm$ 0,0002
Masse totale	m = 0 gr. 6015 $\pm$ 0,0002
Titre 16,74%	Densité 1,124
Δ''	= — 82 $\pm$ 0,5
Δ'	= — 261 $\pm$ 0,5
m'	= 0 gr. 5525 $\pm$ 0,0002
Δ	= — 269 $\pm$ 0,5
$10^6 \chi_{\text{sol}}$	= — 0,693

L'additivité appliquée aux masses ci-dessus donne pour ClNa :

$$10^6 \chi = - 0,558$$

Deuxième solution :

Masse de chlorure de sodium 0 gr. 0427 $\pm$ 0,0002

Masse d'eau 0 gr. 5306 $\pm$ 0,0002

Masse totale 0 gr. 5733 $\pm$ 0,0002

Titre 7,44 % Densité 1,054

$$\Delta'' = - 82 \pm 0,5 \quad \Delta' = - 261 \pm 0,5$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 5525 \pm 0,0002$$

$$\Delta = - 264 \pm 0,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol}} = - 0,706$$

L'additivité appliquée aux masses ci-dessus donne pour ClNa :

$$10^6 \chi = - 0,532$$

Troisième solution. — Solution saturée. D'après la courbe de la figure 17 :

$$10^6 \chi_{\text{sol}} = - 0,664$$

Le titre de cette solution étant dans les conditions des mesures 26,37% (soit 35 gr. 82 de sel pour 100 gr. d'eau), l'additivité donnerait pour ce titre :

$$10^6 \chi = - 0,5076$$

Si on considère que $10^6 \chi_{\text{ClNa dissous}} = - 0,526$ d'après Hocart qui donne : $10^6 \chi_{\text{M ClNa dissous}} = - 30,8$ comme χ moléculaire (57), on voit que nos résultats sont mauvais, la moyenne si elle avait un sens, donnerait - 0,532 pas trop éloignée de 0,526.

Deuxième série. — Solution aqueuse de chlorure de potassium. Deux mesures ont été faites sur une même solution de ce sel de titre 25 %. Densité 1,17.

$$\begin{aligned} \text{Première mesure.} \quad & \Delta'' = -70 \pm 0,5 \quad \Delta' = -245 \pm 0,5 \\ m' &= 0 \text{ gr. } 5735 \quad m = 0 \text{ gr. } 659 \pm 0,0002 \quad \Delta = -260,5 \pm 0,5 \\ & 10^6 \chi_{\text{sol}} = -0,684 \end{aligned}$$

Deuxième mesure. — Mêmes constantes sauf :

$$\begin{aligned} m &= 0 \text{ gr. } 6795 \pm 0,5 \\ \Delta &= -266 \pm 0,5 \\ 10^6 \chi_{\text{sol}} &= -0,683 \end{aligned}$$

L'additivité donnerait pour le sel cristallisé dissous :

$$10^6 \chi = -0,572$$

Or Hocart donne

$$10^6 \chi_{\text{m}} (\text{ClK dissous}) = -39,6$$

Ce qui correspond à — 0,530

Donc, encore ici, mauvais résultat avec le tube cylindrique.

Troisième série. — Solutions aqueuses de chlorure d'ammonium dans le tube cylindrique.

Première solution. — Titre 20 % — Densité 1,0593 — Mesures faites avec une sensibilité dix fois moindre que toutes celles citées jusqu'ici.

$$\begin{aligned} \Delta'' &= -7 \quad \Delta' = -22 \quad m' = 0 \text{ gr. } 570 \quad \Delta = -24 \\ m &= 0 \text{ gr. } 585 \\ 10^6 \chi_{\text{sol.}} &= -0,799 \end{aligned}$$

L'additivité donnerait :

$$10^6 \chi = -1,115$$

Deuxième solution. — Titre 15 %. Densité 1,0477

$$\begin{aligned}\Delta'' &= -7 & \Delta' &= -22 & m' &= 0 \text{ gr. } 570 & m &= 0 \text{ gr. } 60025 \\ \Delta &= -23,5 \\ 10^6 \chi_{\text{sol.}} &= -0,751\end{aligned}$$

L'additivité donnerait : $10^6 \chi = -0,927$.

Troisième solution. — Titre 10 %. Densité 1,032

$$\begin{aligned}\Delta'' &= -7 & \Delta' &= -22 & m' &= 0 \text{ gr. } 570 & m &= 0 \text{ gr. } 0586 \\ \Delta &= -23 \\ 10^6 \chi_{\text{sol.}} &= -0,748\end{aligned}$$

L'additivité donnerait :

$$10^6 \chi = -1.$$

Toutes ces mesures sont mauvaises.

Autres essais. — Quatre autres essais ont été faits avec une sensibilité dix fois plus grande sur deux solutions à 20 % et deux autres à 10 %; les résultats ne furent pas meilleurs. Les voici :

Solutions à :

20 % — 1 ^{re}	$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,760$	d'où $10^6 \chi = -0,920$
— 2 ^e	$= -0,722$	d'où $= -0,730$
10 % — 1 ^{re}	$= -0,744$	d'où $= -0,965$
— 2 ^e	$= -0,732$	d'où $= -0,840$

Quatrième série. — Solutions aqueuses de chlorhydrate d'hydroxylamine dans le tube cylindrique avec la petite sensibilité.

Première solution. — Titre 15,8 %. Densité 1,067

$$\Delta'' = -7 \quad \Delta' = -23 \quad m = 0 \text{ gr. } 6140$$

$$\Delta = -23 \quad m' = -0 \text{ gr. } 5645$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,661$$

Première solution (2^e mesure) $\Delta = -23,5$

$$\text{avec } \Delta' = -23,5$$

$$\Delta'' = -7$$

$$m' = 0 \text{ gr. } 57$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,663$$

Moyenne :

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,662$$

L'additivité donnerait pour le sel dissous :

$$10^6 \chi = -0,353$$

Deuxième solution. — Titre 6,7 %. Densité 1,027.

$$\Delta'' = -7; \Delta' = -23,5; m' = 0 \text{ gr. } 5740; m = 0 \text{ gr. } 6035$$

$$\Delta = -23,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,684$$

L'additivité donnerait :

$$10^6 \chi = -0,183$$

Troisième solution. — Titre 3,8 %. Densité 1,016

$$\Delta'' = -7; \Delta' = -23,5; m' = 0 \text{ gr. } 5740; m = 0 \text{ gr. } 571$$

$$\Delta = -23,5; 10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,724$$

L'additivité donnerait :

$$10^6 \chi = -0,825$$

Résultats très mauvais.

Cinquième série. — Solutions aqueuses de gaz ammoniac avec la petite sensibilité.

Première solution. — Titre 31 %. Densité 0,890.

$$\Delta'' = -8 \quad \Delta' = -24 \quad m' = 0 \text{ gr. } 6609 \quad m = 0 \text{ gr. } 580 \\ \Delta = -26$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,851$$

L'additivité donne :

$$10^6 \chi = -1,142$$

Deuxième solution. — Titre 11,28 %. Densité 0,954

$$\Delta'' = -8 \quad \Delta' = -26 \quad m' = 0 \text{ gr. } 6035 \quad m = 0 \text{ gr. } 5945 \\ \Delta = -26,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,751$$

L'additivité donne :

$$10^6 \chi = -0,994$$

Troisième solution. — Titre 8,3 %. Densité 0,965

$$\Delta'' = -8 \quad \Delta' = -25 \quad m' = 0 \text{ gr. } 554 \quad m = 0 \text{ gr. } 553 \\ \Delta = -25,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,739$$

L'additivité conduit à :

$$10^6 \chi = -0,949$$

Ici, les résultats sont bons avec la petite sensibilité, ce qui

fait prévoir l'exactitude de la loi d'additivité pour les solutions aqueuses des gaz.

Pascal donne pour l'ammoniac liquéfié :

$$10^6 \chi = -1,07$$

en prenant 0,72 pour l'eau.

Notre moyenne donnerait

$$10^6 \chi = -1,03$$

Remarques. — I. Cette troisième solution comportait forcément une erreur sur le volume des liquides puisque la masse de solution est supérieure à celle de l'eau qui devrait occuper le même volume.

II. Ces trois mesures sur le gaz ammoniac nous ont donné beaucoup de mal, car les échantillons du commerce dits « purs pour analyse » renferment du fer.

Ayant évaporé à siccité 500 cm³ d'une de ces solutions commerciales, nous avons obtenu un très léger dépôt, qui, repris par l'eau distillée s'est montré insoluble.

Une goutte de suspension aqueuse portée sous le microscope nous a permis de photographier une sorte de fuseau qui n'était autre qu'un oxyde de fer (probablement Fe³O⁴ d'après sa couleur). Nous avons alors amené tout le dépôt dans le tube de la balance et une mesure rapide et sans grande précision (le dépôt était loin d'occuper l'espace utile) nous a permis d'évaluer à 0 mg. 25 à peu près la masse de fer contenue dans les 500 centimètres cubes.

Mesures avec le gros tube à étranglement.

Ces mesures ont porté sur le sulfocyanate de potassium en solution aqueuse.

Le tube utilisé devant être le même pour toutes les mesures, nous avons pris celui qui nous avait servi pour toutes les solutions saturées de sulfocyanate dont les caractéristiques étaient :

$$\Delta'' = + 200 \pm 0,5 \quad \Delta' = - 436 \pm 0,5$$
$$m' = 1 \text{ gr. } 5603 \pm 0,0002$$

Première solution.— Masse de sel 0 gr. 8557
Masse d'eau 0 gr. 0922
Titre 43.93 %
Densité 1,248

$$m = 1 \text{ gr. } 9479 \pm 0,0002$$
$$\Delta = - 492 \pm 0,5$$
$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = - 0,629$$

Deuxième solution. — $m = 1 \text{ gr. } 8322 \pm 0,0002$
Titre 32, 89 %. Densité 1,174
Température 20°6
 $\Delta = - 469 \pm 0,5$
 $10^6 \chi_{\text{sol.}} = - 0,646$

Troisième solution. — $m = 1 \text{ gr. } 6852 \pm 0,0002$
Titre 15,56 %. Densité 1,082
Température 19° 4
 $\Delta = - 453 \pm 0,5$
 $10^6 \chi_{\text{sol.}} = - 0,685$

Quatrième solution. — $m = 1 \text{ gr. } 6216 \pm 0,0002$

Titre 8,48 %. Densité 1,039

Température 21°

$$\Delta = -443 \pm 0,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,702$$

Cinquième solution. — $m = 1 \text{ gr. } 5984 \pm 0,0002$

Titre 5,65 %. Densité 1,024

Température 22°

$$\Delta = -444 \pm 0,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,714$$

Sixième solution. — $m = 1 \text{ gr. } 5614 \pm 0,0002$

Titre 0,94 %. Densité 1,0007

Température $21^{\circ}1$

$$\Delta = -433 \pm 0,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,716$$

Septième solution. — Eau pure.

$m = 1 \text{ gr. } 56000 \pm 0,0002$

Titre 0 Densité 0,9998

Température ?

$$\Delta = -436$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = -0,720$$

Résultats. — Ces sept mesures se placent sensiblement sur une droite donnant (fig. 19)

$$\begin{aligned} -10^6 \chi &= 0,720 \\ &\text{eau} \\ -10^6 \chi &= 0,514 \\ &\text{SCNK} \end{aligned}$$

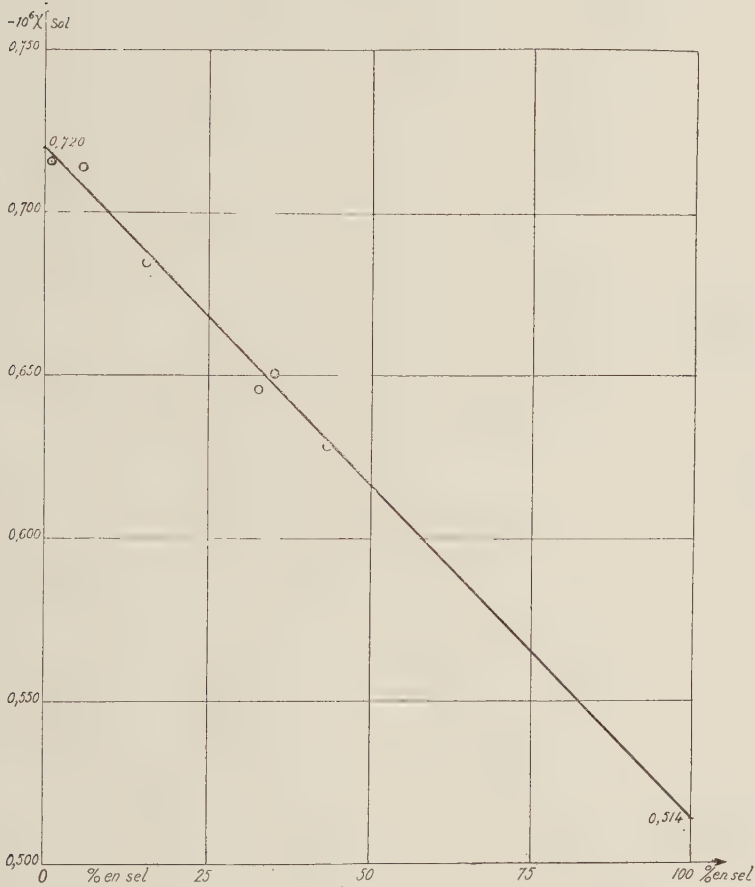


Fig.19

D'ailleurs, écrivons en regard des titres les χ_{Sol} mesurés et χ_{Sol} calculés en admettant ces deux valeurs pour l'aditivité. Les écarts sont du même ordre que les erreurs expérimentales.

Titres	χ_{S} mesuré		
	$— 10^6 \chi_{\text{S}}$ mesuré	$— 10^6 \chi_{\text{S}}$ calculé	$— \chi_{\text{S}}$ calculé
0	0,720	0,720	0
0,94	0,716	0,718	— 0,002
5,65	0,714	0,708	+ 0,006
8,48	0,702	0,702	0
15,56	0,685	0,688	— 0,003
32,89	0,646	0,652	— 0,006
43,93	0,629	0,629	0

Par rapport au sel cristallisé qui nous a donné :

$$10^6 \chi = - 0,499$$

l'écart entre le χ du sel dissous et le χ ci-dessus est de l'ordre de 3% supérieur à nos erreurs expérimentales.

Ceci nous autorise à écrire :

$$10^6 \chi_{\text{dissous}} = - 0,514$$

D'ailleurs nous avons vu que pour le chlorure de potassium on avait :

$$10^6 \chi_{\text{ClK}} = - 0,518 \quad (\text{cristallisé})$$

$$\text{et} \quad 10^6 \chi_{\text{ClK}} = - 0,530 \quad (\text{dissous}) \quad (\text{Hocart})$$

l'écart entre les deux valeurs est 2,3 %

Vérification avec du sel pur et de l'eau pure.

Nous avons dissous 10 gr. de sulfocyanate de potassium dans 100 cc. environ d'alcool pur redistillé en portant le tout à l'ébullition avec réfrigérant à reflux sur le bain-marie.

La solution refroidie et filtrée a été mise à cristalliser dans le vide sulfurique à la température de 30°.

Après deux jours de ce traitement nous avons jeté les eaux-mères et nous n'avons pris que les cristaux du fond du cristalliseur (environ 7 grammes).

Une solution de ce sel dans l'eau bidistillée dans le vide avec appareil en verre nous a donné les résultats suivants :

$$m = 1 \text{ gr. } 9256 \pm 0,0002$$

$$\text{Titre } 35 \text{ \%. Densité } 1,180$$

$$\text{Température } 22^{\circ}5$$

$$\Delta = - 519 \pm 0,5$$

$$10^6 \chi_{\text{sol.}} = - 0,651$$

Le tube de mesure était différent de celui de la série précédente et avait donné :

$$\Delta'' = + 127 \pm 0,5$$

et l'eau

$$\Delta' = - 478 \pm 0,5$$

avec

$$m' = 1 \text{ gr. } 6269 \pm 0,0002$$

En admettant $- 0,72$ et $- 0,514$, on aurait par additivité :

$$10^6 \chi_{\text{sol. (calculé)}} = - 0,549$$

$$\chi^{\text{s}}_{\text{mesuré}} - \chi^{\text{s}}_{\text{calculé}} = + 0,002$$

Le point correspondant à ce titre, obtenu avec un échantillon différent de sel, d'eau, et avec un autre tube, se place néanmoins sur la droite précédente.

Conclusion. — La loi d'additivité serait à étudier très sérieusement avec des corps purs.

M^{me} Cotton-Feytis(47) l'avait vérifiée pour le sulfate de gadolinium. Elle s'applique au sulfocyanate.

Elle doit certainement s'appliquer d'une manière générale mais, comme le dit Pascal[(33), page 9] : « Souvent les produits soumis aux mesures ont été fournis directement par le commerce ou des collègues complaisants, et ils n'ont pas subi de nouvelle purification, ou tout au moins de vérification des qualités annoncées par le vendeur ou le donateur. »

« Or, si l'on remarque qu'il suffit de 1/10.000.000 de fer pour masquer le diamagnétisme du bismuth dans un champ de 100 gauss, ou pour doubler le magnétisme du platine dans les mêmes conditions, on comprend qu'un corps, un métal en particulier, regardé comme pratiquement pur par un chimiste, ne convienne pas encore pour une mesure magnétique définitive. »

Il est clair, cependant, que dans les cas d'hydrolyse et dans la formation de complexes la loi ne doit pas s'appliquer.

CHAPITRE VIII

MAGNETISME DES OXYDES DE FER. ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

Les composés oxygénés du fer qui nous intéressent sont le protoxyde, l'oxyde salin le sesquioxyde et leurs hydrates, puis les ferrites, composés de formule générale $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{MO}$ où M désigne un métal bivalent.

Protoxyde de fer FeO ou oxyde ferreux :

Moissan(48) croyait que ce composé présentait deux variétés allotropiques : l'une préparée au-dessous de 600° et qui serait magnétique, la deuxième préparée au-dessus de 600° ne l'étant pas, mais Chaudron(49) a montré que Moissan était dans l'erreur.

Ce savant prépare l'oxyde ferreux par la méthode de Debray(50). Il le chauffe à 440° et le trouve effectivement ferromagnétique, mais traité par une solution aqueuse de sulfate de cuivre il donne du sulfate ferreux dénotant la présence de fer libre (1/9 du fer total en 4 jours, 1/7 après 8 jours de chauffe à 440°).

D'ailleurs porté à 600° ce corps perdait tout le ferromagnétisme. Chaudron montre encore qu'au-dessous de 570° l'oxyde ferreux se décompose suivant la réaction :



qui fait apparaître du fer α et de l'oxyde salin, l'un et l'autre ferromagnétiques, le point de Curie de Fe^3O^4 étant selon Weiss(50) de $+ 580^\circ$.

Au-dessus de 570° on aurait un mélange de Fe et FeO moins magnétique que le mélange $\text{Fe} + \text{Fe}^3\text{O}^4$ qui règne au-dessous de cette température.

A 570° c'est le point triple, les trois phases Fe, FeO, Fe^3O^4 étant en équilibre.

Il est admis que l'oxyde ferreux *pur* n'est pas ferromagnétique, mais para.

Oxyde salin Fe^3O^4 ou oxyde magnétique.

Ferromagnétique à la température ordinaire, il devient paramagnétique au-delà du point de Curie, mais son paramagnétisme, comme l'ont montré Chévenard(52), puis Chaudron et Forestier(53) présente des discontinuités.

Sa susceptibilité qui dépend de la valeur du champ dépend aussi des conditions de préparation, de son état physique et des impuretés qui l'accompagnent.

Hilpert et Beyer (54) ont montré en effet que la susceptibilité de Fe^3O^4 ne varie sensiblement pas jusqu'à 20 % environ de FeO, puis baisse proportionnellement à cette teneur jusqu'aux environs de 80 % en FeO où le produit possède la faible susceptibilité de l'oxyde ferreux.

Sesquioxyde de fer Fe^2O^3 ou oxyde ferrique.

La plus grande confusion a régné pendant longtemps sur les propriétés magnétiques de cet oxyde.

Si on consulte le remarquable mémoire de Malaguti(55) on constate en effet qu'alors que Robbins, Pelouze ont obtenu un sesquioxyde attirable à l'aimant à partir de substances ayant déjà un magnétisme considérable, le médecin Chiffoliau dès 1778, Malaguti, Dupré obtiennent par calcination de dépôts ocracés laissés par les eaux minérales un produit à 80 % de Fe^2O^3 fortement attirable à l'aimant.

Après une série d'essais, Malaguti prépare ce sesquioxyde attirable à l'aimant par calcination à l'air :

1° de protosels de fer à acide organique (acétate, oxalate, tartrate, citrate),

2° de carbonate ferreux spontanément suroxydé,

3° d'oxyde ferreux libéré par les alcalis et suroxydé à l'air.

4° de rouille non attirable à l'aimant,

5° des dépôts ocracés des eaux ferro-carbonatées.

Toutes ces matières premières n'étaient pas magnétiques.

Lallemand (56), dans une étude plus ordonnée, voit :

1° que le pouvoir magnétique d'un sesquioxyde de fer très pur est sous le même poids presque égal à celui de l'oxyde ferrosoferrique;

2° que l'oxyde ferrique inerte chauffé à 300° a la couleur du phosphore amorphe très divisé et l'oxyde ferrique magnétique dans les mêmes conditions est rouge brique clair;

3° de ces deux oxydes le magnétique a comme densité 4,686 à 15° et comme capacité calorifique 0,1794, alors que l'inerte de densité 4,787 a comme capacité 0,1863, et, fait important, l'un et l'autre chauffés au rouge vif tendent vers la même densité et la même capacité calorifique, mais ne sont alors ni l'un ni l'autre attirables à l'aimant.

De Luca, dans ses études sur le fer(57) et les composés ferreux (58), constate que les protoiodures de fer, le citrate ferreux, le carbonate ferreux calcinés légèrement donnent un résidu attirable à l'aimant, mais il attribue cette propriété à des traces de protoxyde et d'oxyde salin.

Il semble (les expériences de Lallemand et surtout de de Luca paraissent le confirmer) que les oxydes de Malaguti renfermaient de l'oxyde salin ferromagnétique et peut-être aussi du protoxyde¹.

D'ailleurs Bouchonnet(63), dans une étude sur les ocre, est également gêné pour étudier Fe^2O^3 par la présence des ferrites.

Il faut arriver en 1925 pour voir avec Baudisch et Welo(64), par le secours des rayons X que l'oxyde de Malaguti était bien Fe^2O^3 pur, mais de structure cubique. C'est ce qu'on appelle Fe^2O^3 (γ). Sous cette forme il est instable à la température ordinaire² et devient rhomboédrique [forme stable ou Fe^2O^3 (α)] vers 400°.

Il convient donc, pour étudier Fe^2O^3 , de l'avoir pur et sous une seule forme.

a) *Fe^2O^3 stable rhomboédrique.* — Serait ferromagnétique faible, Honda et Soné(65) lui attribuent à la température ordinaire un coefficient d'aimantation :

$$10^6 \chi = + 20,6$$

D'après Chaudron et Forestier(53) son point de Curie

1. Cette remarque qui vint à l'esprit de Malaguti et qui d'ailleurs était sous-entendue par de Luca, fut l'objet d'une polémique entre ces deux savants (voir Malaguti, 59, 60), qui en entraîna une deuxième entre Malaguti et Robbins (voir 61 et 62).

serait $+ 675^{\circ}$. Son coefficient d'aimantation d'abord faible, croît pendant le chauffage dans un champ magnétique, puis décroît entre 600 et 675° ; au-dessus de 675° , étant paramagnétique son χ est constant et M^{lle} A. Serres lui attribue la valeur(66) :

$$10^6 \chi = + 19,7$$

Il n'y a donc pas grande différence entre le paramagnétisme et le ferromagnétisme très faible de cette variété d'oxyde.

Tout récemment, Michel et Chaudron(67) ont trouvé pour cet oxyde un accroissement irréversible de l'aimantation un peu avant le point de Curie et après refroidissement le corps serait doué, d'une forte aimantation rémanente. De plus, lorsqu'il a été recuit à 1250° il n'est plus susceptible de prendre l'aimantation à chaud. Cette anomalie semblerait suivre une diminution de l'affinité chimique, cet oxyde étant alors difficilement soluble dans les acides.

b) *Fe²O³ instable cubique*. — Ce corps est fortement ferromagnétique, son coefficient d'aimantation étant, d'après Sosman et Posnjak(68) et Chevallier(69), très voisin de celui de Fe³O⁴. Chaudron et Huggett en ont fait l'étude thermomagnétique(70). En général, le coefficient χ croît avec la température dans un champ magnétique, passe par un maximum, puis décroît très rapidement et s'annule entre 400° et 600° .

Dans certain cas, selon le mode de préparation, cet oxyde est stable, dans d'autres il se trouve ramené à l'état rhomboédrique par voie irréversible ce qui complique son étude. Ce changement se fait avec un fort dégagement de chaleur.

A la température ordinaire cet oxyde cubique, d'après Sachse(71) deviendrait rhomboédrique après plusieurs mois.

Huggett(72) croit que ces différences de stabilité sont dues aux impuretés et à l'état de division.

Si on remarque avec Girard(73) que la susceptibilité de l'oxyde rhomboédrique dépend du mode de préparation, l'oxyde pouvant être souillé de FeO ou Fe^2O^3 cubique, on voit que cette question des sesquioxydes est encore dans l'enfance.

Hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})^2$.

On ne sait pas grand chose sur ce corps instable.

Cependant d'après Hilpert(74) tant qu'il est blanc et protégé contre l'oxydation, il est paramagnétique.

Hydrate d'oxyde salin.

Sans avoir de grandes précisions, on sait qu'il est très fortement magnétique.

Sa perméabilité oscillerait aux environs de 3 suivant les conditions de préparation (Wele et Baudisch(75)).

Monohydrates de sesquioxyde.

Fe^2O^3 , H^2O existerait sous deux formes : goethite ou Fe^2O^3 , H^2O (α) et lépidocrocite ou Fe^2O^3 , H^2O (γ).

a) *Variété goethite.* — D'après Albrecht (76), cette variété donnerait Fe^2O^3 rhomboédrique par déshydratation.

Blanc (77) a montré que la molécule d'eau partait *brusquement* vers 300° . Et pourtant d'après Wedekind et Albrecht(78) pendant la déshydratation χ décroîtrait régulièrement mais varierait aussi suivant les méthodes de préparation.

b) *Variété lépidocrocite.* — Cette variété perd aussi son eau brusquement, mais à 250°; elle serait moins stable que la variété goethite. Chaudron et Girard(79) ont montré que sa deshydratation conduit à Fe_2O_3 cubique.

On peut donc conclure qu'elle est plus magnétique que la précédente.

Gels de sesquioxyde.

Les précipités colloïdaux d'hydroxyde ferrique ont donné lieu à de nombreux travaux. Leurs propriétés magnétiques sont très confuses, elles sont fonction du mode de préparation et de leur état de pureté, étant souvent mélangés de monohydrate variété lépidocrocite, d'oxyde cubique, de ferrites retenus par adsorption et de Fe_3O_4 par oxydation incomplète.

D'après Herroun et Wilson(80) un gel séché à 100° contenant 24 % d'eau environ aurait un coefficient d'aimantation compris entre 127 et 147.10^{-6} et 14 % d'eau compris entre 102 et 115.10^{-6} .

Cependant on trouve dans les travaux de Meyer(81) que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aurait un coefficient de $+ 157.10^{-6}$.

Sans grand espoir de clarté, nous pouvons brièvement résumer les travaux de Ruby Walach(15), Mlle Suzanne Veil(82); Blanc(77).

Ruby Walach voit que la susceptibilité de l'oxyde ferrique précipité croît de la température ordinaire jusqu'à 200° (maximum), puis décroît rapidement jusqu'à 300°, passe par un minimum à 650° et recroît ensuite très lentement. De plus, la courbe de 0 à 200° présente un coude à la température 120°.

M^{lle} Suzanne Veil, connaissant l'indétermination dans le paramagnétisme de l'hydroxyde ferrique signalée en 1916 par A. Quartaroli(83), précipite par l'ammoniaque à *froid* l'hydroxyde ferrique. Cet hydroxyde « ordinaire » est paramagnétique et l'oxyde qui résulte de sa calcination l'est moins.

Mais, si le précipité est porté à l'ébullition au sein de l'eau, l'hydroxyde « modifié » obtenu est plus paramagnétique que le précédent et son paramagnétisme se conserve avec la même valeur à la calcination.

L'hydroxyde de Péan de Saint-Gilles(84), obtenu par ébullition de l'acétate ferrique, se comporte à ce point de vue comme l'hydroxyde « ordinaire »¹.

L. Blanc étudie les transformations subies par les oxydes précipités au cours de la calcination.

Connaissant les travaux de Berzélius(85), de Lothar Wöhler(86), Riecke et Endell(87), Böhm et Niclassen(88), Böhm(89), l'auteur croit à l'existence dans ces précipités de deux formes allotropiques de Fe^2O^3 . Ces formes donneraient des transformations irréversibles. Fe^2O^3 amorphe donnerait vers 100° une forme qu'il appelle Fe^2O^3 (α) qui serait cristalline², laquelle forme, vers 400°, donnerait Fe^2O^3 (β) cristallin aussi et ce changement à 400° expliquerait cette incandescence qu'on observe quand on calcine Fe^2O^3 , étudiée précisément par Wöhler, Riecke et Endell, puis aux rayons X par Böhm et Niclassen.

Or il se trouve que ne donnent ce phénomène d'incandescence que les gels rouges obtenus par précipitation alcaline

1. Il est assez singulier que cet hydroxyde obtenu à l'ébullition se comporte comme celui obtenu à froid et non comme celui dit « modifié », obtenu à chaud.

2. Voir le coude à 120° de la courbe de R. Walach.

des sels ferriques alors que les gels jaunes obtenus en oxydant des composés ferreux ne le donnent pas et pourtant ils contiennent souvent une certaine quantité de monohydrate cristallisé. Que conclure ?

Cette incandescence vers 400° correspondrait à une chute brusque de la susceptibilité, mais vers 600° , nouvelle chute que l'auteur ne s'explique pas puisque l'étude dilatométrique de Chaudron et Forestier(53) et les expériences aux rayons X de Hedwall(90) ne montrent aucune anomalie à cette température.

Où le travail de Blanc devient intéressant pour nous c'est lorsqu'il chauffe ce sesquioxyde provenant de ses gels jusqu'au-delà de 700° et où après refroidissement, il mesure dans le tube en silice où a eu lieu le chauffage les variations de susceptibilité. Il opère à la balance Curie-Chéneveau. Pour lui cette susceptibilité serait constante depuis la température ordinaire jusque vers 600° [il s'agit de Fe^2O^3 (β)] où elle décroît brusquement. Là, nouveau palier de constance jusqu'à 700° puis, au-delà de 700° , croissance lente.

Cette chute à 600° serait peut-être due à l'état du corps, car Fe^2O^3 calciné entre 500° et 600° est en gros grains, tandis qu'entre 600° et 700° , il est en grains fins, or le χ de l'oxyde en gros grains est supérieur au χ de l'oxyde en grains fins.

Blanc se demande si son oxyde renferme Fe^3O^4 , mais il invoque les travaux de Sosman et Hostetter d'après lesquels(91), Fe^2O^3 ne se décomposerait à l'air qu'au-dessus de 1000° , or il a opéré au-dessous de 1000° .

Cependant ses craintes risquent quand même d'être fondées, car d'après la forme de ses tubes de silice, si l'oxyde qu'il mettait à calciner renfermait Fe^3O^4 l'aération étant

pratiquement nulle pendant la calcination, cet oxyde ne pouvait que très difficilement passer à l'état de sesquioxyde.

Ferrites.

Chaudron et Forestier(92) classent ces corps dont beaucoup appartiennent au groupe des Spinelles en trois groupes.

Premier groupe. — Ferrites stables se comportant comme les corps ferromagnétiques habituels.

$\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{Fe O}$	$10^2\chi = + 80$
$\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{MgO}$ (entre 0 et 100 gauss)	$+ 54$
$\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{SbO}$	$+ 1,2$
$\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{CuO}$	$+ 102$
$\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{NiO}$	$+ 78$
$\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{SrO}$	$+ 8$
$\text{Fe}^2\text{O}^3.\text{BaO}$	$+ 9,9$

Deuxième groupe. — Ferrites instables ferromagnétiques, mais perdant par recuit à haute température leur ferromagnétisme avec irréversibilité.

$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{Cd O}$	$10^2\chi = + 23,2$
$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{CaO}$ (entre 0 et 100 gauss)	$+ 42,5$

Troisième groupe. — Ferrites stables paramagnétiques

$\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{ZnO}$	$10^2\chi = + 0,16$
-------------------------------------	---------------------

Ces ferrites qu'on prépare en précipitant ensemble les deux oxydes à partir d'une solution contenant les deux chlorures en proportions équimoléculaires, puis lavant et séchant à l'étuve et chauffant ensuite au delà de 350° , ne

se forment que lentement dès 350° puis très rapidement vers 550°, les températures de réaction étant pour tous assez voisines (Forestier et Chaudron(93) (Forestier(94)).

Au sortir de l'étuve, le coefficient d'aimantation est celui de Fe^2O^3 ce qui montre qu'aucune réaction n'a encore eu lieu entre les deux oxydes.

D'après Forestier et Galland(95) le ferrite de glucinium Fe^2O^3 , GIO donnerait vers 400° de la glucine et Fe^2O^3 cubique qui devient rhomboédrique au delà de 600°.

En 1934 Forestier et Guiot-Guillain(96) partant de Fe^2O^3 , 4 GIO obtiennent au-dessus de 600° un corps ferromagnétique à propriétés bien définies après six minutes de chauffe à 720°. Cependant chauffé longuement à 700°, il perd son aimantation. Chauffé 10 minutes à 1000°, Fe^2O^3 est libéré à l'état rhomboédrique.

Remarques de Huggett (72).

Cet auteur montre la raison de certaines solubilités des oxydes les uns dans les autres.

Sosman et Hostetter(91) ont montré en effet qu'au-dessus de 1000° il y a entre Fe^2O^3 et Fe^3O^4 des solutions solides.

Matsubara(97), Eastman et Evans(98), Grcebler et Oberhoffer(99), Schenck(100) ont conclu à l'existence de solutions solides de Fe^3O^4 dans FeO , mais ils ne sont pas d'accord sur les compositions. Wyckoff et Crittenden(101) par les rayons X ne voient pas de solution appréciable entre Fe^3O^4 et FeO . Huggett n'en voit pas non plus à la température ordinaire.

Tritton et Hanson(102), Schönert(103) croient que la solubilité de FeO dans Fe est très faible. Huggett est de

leur avis mais Schenck (104) dit qu'elle serait assez importante même à 400°.

Enfin, et cela est assez déconcertant, Huggett conclut que l'analyse thermomagnétique indique la présence constante de magnétite dans les oxydes de Malaguti. Cette magnétite serait en solution et c'est pour cela que l'analyse chimique ne peut la déceler.

CHAPITRE IX

ESSAI DE DOSAGE MAGNETIQUE D'UNE SOLUTION DE CITRATE FERRIQUE

Malaguti(55) ayant montré la nécessité de s'adresser à un sel organique de fer pour obtenir par calcination des oxydes attirables à l'aimant, nous avons cru bon avant d'étudier le sang de faire quelques essais sur le citrate ferrique.

Ce corps s'obtient dans un état de pureté assez avancé et contrairement à l'oxalate il semble donner du Fe^2O^3 pur par calcination.

Il s'écrit $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7\text{Fe}$, $5\text{H}^2\text{O} = 335$ et contient par suite 16,7 % de fer.

L'échantillon dont nous sommes partis, nous a donné pour une prise d'essai de 0 gr. 1445 une masse d'oxyde ferrique de 0 gr. 0308 par calcination à l'air ce qui correspond à 15 % de fer.

Nous avons fait une solution aqueuse de ce sel contenant 0 gr. 2991 de citrate au litre, soit 0 gr. 0448 de fer ou, à peu près, la même teneur en fer que le sang dilué au 1/10^e.

Nous avons pensé que si un dosage magnétique était possible pour cette solution, il le serait *a fortiori* pour du sang dix fois plus riche en fer.

Dix-sept séries de mesures ont donné des résultats très variables et souvent difficiles à interpréter.

Technique suivie :

1° On mesure à la balance magnétique l'écart subi par le tube vide.

2° On met dans ce tube toujours le même volume de solution.

3° On dessèche cette solution et on la calcine.

4° On mesure le nouvel écart Δ , à la balance magnétique, du tube et son résidu.

5° L'écart *net* dû au résidu doit être proportionnel à sa teneur en fer.

Nous avons rapporté cet écart au millième de milligramme, de sorte que d'une manière générale, m représentant le nombre de millièmes de milligramme de fer contenus dans le résidu de la calcination, on doit avoir :

$$\left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \text{Cte}$$

Première série. — Tube de quartz analogue à celui de la figure 18 donnant comme écart diamagnétique :

$\Delta'' = -357$ (moyenne de 4 mesures : 358, 356, 358, 356, donc à une unité près).

a) Prise d'essai 1/10 cc. de solution de citrate soit 4,4 millièmes de milligramme de fer.

L'évaporation à siccité est faite avec précaution à la veilleuse du bec Bunsen, puis on calcine en portant successivement avec la même veilleuse tous les points du résidu au rouge.

— 147 —

$$\Delta = -329$$

(moyenne des six valeurs : 329, 328, 327, 330, 329, 328)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 28 \quad \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{28}{4,4} = 6,36$$

b) on introduit de nouveau 1/10 cc. de solution, on a ainsi 8,8 millièmes de milligramme de fer.

En opérant comme ci-dessus :

$$\Delta = -261$$

(moyenne de 6 mesures : 260, 262, 261, 259, 263, 261)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 96 \quad \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{96}{8,8} = 10,90$$

c) on introduit 1/10 cc. en plus, donc en tout 13,2 millièmes de milligramme de fer. Même mode opératoire :

$$\Delta = -145$$

(moyenne de 6 mesures : 146, 146, 144, 144, 145, 144)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 212 \quad \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{212}{13,2} = 16,06$$

L'évaporation à la veilleuse est sûrement mauvaise, le résidu n'étant pas toujours placé de la même façon dans le tube et par suite dans le champ magnétique.

Deuxième série. — Même méthode que dans la précédente, mais évaporation à siccité au bain de sable.

Le tube précédent a d'abord été nettoyé à l'eau régale,

puis à l'eau distillée, ensuite à l'acide chlorhydrique, à l'eau distillée, séché et porté au rouge.

Après refroidissement il a donné :

$$\Delta'' = - 357$$

Il était donc redevenu comme avant.

a) prise d'essai 1 /10 cc. de solution, soit 4,4 mill. de milligr. de fer.

$$\Delta = - 263$$

(moyenne de 6 mesures : 262, 263, 264, 264, 262, 263)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 94 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{94}{4,4} = 21,36$$

b) 1 /10 cc. en plus, soit 8,8 /1000 de milligr. de fer.

$$\Delta = - 63$$

(moyenne de 6 mesures : 63, 63, 66, 58, 60, 60)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 294 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{294}{8,8} = 33,40$$

c) 1 /10 cc. en plus, soit 13,2 /1000 de milligr. de fer.

$$\Delta = - 255$$

(moyenne de 6 mesures : 257, 256, 255, 254, 255, 254)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 102 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{102}{13,2} = 7,72$$

Ce rapport si faible est dû au fait que dans le but de refroidir le tube avant la mesure nous l'avions secoué. Peut-être y a-t-il eu perte de matière ?

Ces deux premières séries de mesures ne nous donnant pas satisfaction, nous avons imaginé le mode opératoire suivant :

Au lieu de laisser tomber le liquide de la pipette dans le tube, nous avons fait couler le liquide le long de la paroi du tube, l'extrémité libre de la pipette étant appuyée contre cette paroi. Pour avoir alors tout le citrate dans le réservoir, il fallait ou bien rincer le tube à l'eau et dans ce cas le volume de liquide du réservoir aurait été indéfini ou bien évaporer à siccité avec, au début du chauffage, une sorte de réfrigérant à reflux.

Le réservoir du tube était alors placé dans l'air chaud d'un gros bain-marie à 80°, le tube proprement dit étant en dehors. Dans ces conditions le tube ne s'échauffe que très lentement et 1/10 de cm³ nécessitait pour l'évaporation complète huit heures de chauffage. Ce mode d'évaporation permettait l'emploi d'un tube Pyrex moins cher qu'un tube de quartz.

Troisième série. — Même mode de calcination que dans les précédentes, mais avec un tube en Pyrex et évaporation au bain-marie comme ci-dessus.

Le tube a donné :

$$\Delta'' = - 255 \text{ (moyenne de 254, 256, 255, 255)}$$

a) prise d'essai 1/10 de cm³, soit 4,4/1000 de milligr. de fer.

$$\Delta = - 231$$

(moyenne de 232, 229, 234, 230, 231, 231)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 24 \left[\frac{\Delta - \Delta''}{m} \right] = \frac{24}{4,4} = 5,45$$

b) 1/10 cm³ en plus, soit 8,8/1000 de milligr. de fer.

$$\Delta = - 229$$

(moyenne de 229, 230, 233, 229, 233, 230)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 26 \left[\frac{\Delta - \Delta''}{m} \right] = \frac{26}{8,8} = 2,95$$

Cet écart si faible nous ayant fait croire que la calcination n'était pas terminée, nous avons porté tout le réservoir au rouge.

$$\Delta = - 255$$

(moyenne de 255, 256, 256, 254, 254, 255)

$$\left| \Delta - \Delta' \right| = 0 \left[\frac{\Delta - \Delta''}{m} \right] = 0$$

Une calcination poussée trop loin fait perdre au résidu son magnétisme. C'est bien conforme aux expériences de Malaguti(55) et Lallemand(56).

Quatrième série. — Même procédé que pour la précédente. Le tube ayant repris dans la troisième série sa valeur initiale pour Δ'' , nous l'avons éliminé quand même et en avons repris un deuxième également en Pyrex.

Cette série ayant donné d'excellents résultats, nous les portons dans le tableau suivant. Toutes les mesures de Δ sont faites à une unité près

Nous affectons du signe — les écarts diamagnétiques et du signe + les écarts paramagnétiques (?), car, à force de mettre de l'oxyde dans le tube, le magnétisme de ce dernier finit par l'emporter sur le diamagnétisme du tube.

Volume de citrate en 1/10 cm ³	Masses de fer en 1/1000 de milligr.	Écarts Δ	Écart Δ''	Écart net	Écart par 1/1000 de milligr.
1	4,4	— 234	— 269	35	7,95
2	8,8	— 193	— 269	76	8,63
3	13,2	— 129	— 269	140	10,29
4	17,6	— 62	— 269	207	11,76
5	22	— 32	— 269	237	10,77
6	26,4	+ 41,5	— 269	310,5	11,76
7	30,8	+ 44	— 269	313	10,16
8	35,2	+ 85	— 269	354	10,05
9	39,6	+ 107	— 269	376	9,49
10	44	+ 233	— 269	502	11,40
11	48,4	+ 249	— 269	518	10,70
12	52,8	+ 351	— 269	620	11,74

La moyenne de l'écart par millièrne de milligramme est, exception faite des deux premières mesures, 10,85, soit 11 par excès, ce qui permet d'apprécier le millicnième de milligramme comme première approximation.

Les deux premières mesures n'obéissent pas à la proportionnalité et cela est bien conforme aux expériences de Maurain(106) qui avait montré, en étudiant les dépôts galvaniques de fer et de nickel, que la proportionnalité n'existe que lorsqu'on a un dépôt d'une certaine épaisseur.

Donc à partir de 10/1000 de milligramme environ il y a proportionnalité entre les écarts observés à la balance magnétique et la teneur en fer des résidus de calcination du citrate.

Cinquième série. — La méthode utilisée pour la quatrième série paraissant bonne, il importait de l'améliorer au possible.

Nous avons alors décidé d'évaporer dans le vide phosphorique avec une pompe à huile et de calciner dans un four électrique dont la température est mesurable au couple thermoélectrique¹.

Le tube Pyrex utilisé a donné :

$$\Delta'' = - 252 \text{ (moyenne entre 251-254-254-250-251-252).}$$

a) prise d'essai 1/10 cm³ soit 4,4/1000 de mgr. de fer.

Température de calcination $\theta = 620^\circ$, temps, $t = 10$ minutes.

$$\Delta = - 238,5 \text{ (moyenne entre 239-238-239-238-238-239)}$$

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 13,5 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{13,5}{4,4} = 3,06$$

b) 1/10 cm³ en plus, soit 8,8/1000 de mgr. de fer $\theta = 620^\circ$

$$t = 10 \text{ minutes}$$

$$\Delta = - 230$$

(moyenne entre 229-231-230-228-232-230)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 22 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{22}{8,8} = 2,50$$

1. A titre d'indication, disons que le four a été confectionné avec 4 mètres de fil « Nichrome » de 3,5/10 de mm. de diamètre enroulés sur un tube en terre réfractaire blanche, cannelé.

c) 1/10 cm³ en plus soit 13,2/1000 de mgr. de fer

$$\theta = 620^{\circ} \quad t = 10 \text{ m.}$$

$\Delta = -79$ (moyenne entre 80-78-78-80-80-79)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 173 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{173}{13,2} = 13,10$$

Malheureusement pendant cette calcination le tube s'est ramolli et écrasé, de sorte que le résidu n'occupait pas dans le champ de l'aimant la même position que dans les deux précédentes mesures.

Il était inutile de pousser plus loin.

Sixième série. — Le verre Pyrex contenant du fer (0,25 % de Fe²O³) il y a peut-être là une cause qui dans certaines conditions peut fausser les résultats. Nous nous sommes adressé au verre d'Iéna qui malheureusement a un point de fusion encore trop bas (+ 650°), comme nous le verrons plus loin.

Dans cette série, opérant comme dans la cinquième quant à la technique, nous avons étudié la variation des écarts en fonction de la température de calcination, les temps de calcination étant toujours les mêmes : 5 minutes.

Le tube en verre d'Iéna a donné (diamagnétique) :

$$\Delta'' = -170 \text{ (moyenne entre 170-170-169-170-171-170)}$$

Prise d'essai 1/10 cm³ de solution soit 4,4/1000 de mgr. de fer.

a) Calcination à 380°.

$$\Delta = -163,5 \text{ (moyenne entre 163-164-163-164-164-163)}$$

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 6,5 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{6,5}{4,4} = 1,47$$

b) Calcination à 400°.

$\Delta = -158,5$ (moyenne entre 159-159-158-158-158-159),

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 11,5 \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{11,5}{4,4} = 2,61$$

c) Calcination à 440°.

$\Delta = -161,5$ (moyenne entre 163-162-160-162-161-160)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 8,5 \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{8,5}{4,4} = 1,93$$

d) Calcination à 470°.

$\Delta = -158$ (3 mesures 158-158-158-)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 12 \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{12}{4,4} = 2,72$$

e) Calcination à 500°

$\Delta = -158,5$ (moyenne entre 158-159-158-158-159-159-)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 11,5 \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{11,5}{4,4} = 2,61$$

f) Calcination à 520°.

$\Delta = -154$ (moyenne entre 152-155-155-154-155-154)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 16 \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{16}{4,4} = 3,63$$

g) Calcination à 570°.

$\Delta = -137$ (moyenne entre 140-137-136-135-136-137)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 33 \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{33}{4,4} = 7,50$$

h) Calcination à 600°.

$$\Delta = -132 \text{ (3 valeurs 132-132-132)}$$

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 38 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{38}{4,4} = 8,63$$

i) Calcination à 640°.

$$\Delta = -128 \text{ (3 mesures 128-128-128)}$$

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 42 \quad \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{42}{4,4} = 9,54$$

j) Calcination à 720°.

Le verre a fondu. Le tube s'est cassé en le retirant. Un maximum paraît exister entre 600° et 640°.

Septième série. — Mêmes mesures que dans la sixième série, mais avec un tube de quartz.

Nous avons tout d'abord fixé le temps de calcination à la température la plus basse qui ne risque pas de faire perdre le magnétisme au résidu.

a) *Fixation du temps.* — Le tube de quartz vide ayant donné $\Delta'' = -206$ (6 mesures ayant donné 206).

1/10 cm³ de solution soit 4,4/1000 de mgr. ont été évaporés. Après évaporation, nous avons mesuré l'écart, il est le même que Δ'' à une unité près, donc la calcination est nécessaire.

Calcination à 380°. Temps 5 minutes.

$$\Delta = -206 \text{ (moyenne entre 206-207-206-206-206-207)}$$

5 minutes de plus :

$$\Delta = -191,5 \text{ (192-192-191-191-192-191)}$$

5 minutes de plus :

$$\Delta = -191,5 \text{ (192-192-191-191-192-191)}$$

5 minutes de plus :

$$\Delta = -185,5 \text{ (185,5-186,5-186-185-185-186,5)}$$

5 minutes de plus

$$\Delta = -186 \text{ (186-186-186)}$$

5 minutes de plus :

$$\Delta = -185,5 \text{ (185-186-186-186-186-185)}$$

20 minutes de calcination suffisent pour atteindre le maximum d'écart.

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 20,5 \frac{\left| \Delta - \Delta'' \right|}{m} = \frac{20,5}{4,4} = 4,65$$

b) *Détermination de la température optimum.* — Ayant calciné 20 minutes successivement à 520°, 640°, 750°, nous avons obtenu :

θ	$-\Delta$	$-\Delta''$	$\left \Delta - \Delta'' \right $	$\frac{\Delta - \Delta''}{m}$
380°	185,5	206	20,5	4,65
520°	145	206	61	13,86
640°	135,5	206	70,5	16,02
750°	186	206	20	4,54

Le maximum vers 640° se précise.

Huitième série. — Le tube précédent gratté à sec à l'écouvillon puis lavé à ClH bouillant a donné :

$\Delta'' = 196$ (moyenne de 6 mesures)

Relavé pour atteindre sa valeur initiale 206, il a donné après chaque lavage à ClH exempt de fer, séchage et calcination à 640°, les valeurs :

— 199 — 198 — 198 — 198

Nous prenons $\Delta'' = -198$.

Prise d'essai 1/10 cc. évaporé à sec, puis 1/10 cc. encore évaporé à sec, soit 8,8/1000 de mgr.

Les calcinations successives de 20 minutes chacune ont donné :

θ	— Δ	— Δ''	$\Delta - \Delta''$	$\Delta - \Delta''$
				m
380°	176	198	22	2,50
520°	144,5	198	43,5	4,94
640°	57,25	198	140,75	15,99
720°	176,5	198	21,5	2,44

Le maximum à 640° est établi.

Neuvième série. — Le tube de la série précédente est lavé comme ci-dessus et donne :

$\Delta'' = -202$ (203-201-202-202-202-202)

Nous avons mis successivement 1/10 + 1/10 + 1/10 de cm³ avec évaporation à siccité chaque fois.

Les calcinations successives de 20 minutes chacune ont donné pour 13,2/1000 de mgr. :

θ	$— \Delta$	$— \Delta''$	$ \Delta — \Delta'' $	$\frac{\Delta — \Delta''}{m}$
380°	—182	— 202	20	1,51
520°	— 48	— 202	154	11,66
640°	+ 25	— 202	227	17,12
720°	—164,5	— 202	37,5	2,84

Toujours maximum à 640°.

Dixième série. — Le tube précédent bien lavé à CIH puis eau a donné :

$$\Delta'' = — 200 \text{ (201-200-196-200-200-20*)}$$

Nous avons repris les mesures sur une prise d'essai de 1/10 cm³ car la calcination à 380° avait été faite par fractions de 5 minutes (7^e série) et il importe pour comparer les résultats de rester toujours dans les mêmes conditions.

Les calcinations successives de 20 minutes chacune ont donné pour 4,4/1000 de mgr :

θ	$— \Delta$	$— \Delta''$	$ \Delta — \Delta'' $	$\frac{\Delta — \Delta''}{m}$
380°	183	200	17	3,86
520°	133,5	200	66,5	15,11
640°	109	200	91	20,68
720°	123	200	77	17,50

Toujours maximum à 640°, mais $\Delta — \Delta''$ n'est plus le même.

Onzième série. — Nous avons tenté un autre essai sur 1/10 cm³. Le tube lavé comme ci-dessus a donné :

$$\Delta'' = - 188 \quad (190-188-189)$$

Mais nous avons calciné 3 minutes à 380°, puis sans enlever le tube du four, 3 minutes à 440°, 3 minutes à 520° et enfin 20 minutes à 640°.

La mesure a alors donné :

$$\Delta = - 118 \quad (118-118-119-117-118-118)$$

$$\Delta - \Delta = 70 \quad \Delta - \Delta'' = \frac{70}{4,4} = 15,99$$

Les 7^e, 8^e, 9^e, 11^e séries montrent que pourvu que la calcination monte graduellement jusque 640°, qu'on maintient 20 minutes, on a une certaine proportionnalité entre la teneur en fer et les écarts puisque on a eu :

Millièmes de mgr. de fer	$\Delta - \Delta''$	Séries
	m	
4,4	16,02	7 ^e
4,4	15,99	11 ^e
8,8	15,99	8 ^e
13,2	17,12	9 ^e

Néanmoins pour 4,4/1000 la mesure présente des difficultés déjà signalées et conformes aux remarques de Maurain

(106). A remarquer que le rapport $\left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right|$ est plus grand que dans la 4^e série.

Difficultés rencontrées dans les précédentes séries. — Dans toutes les mesures qui précèdent nous avons été gênés par l'insolubilité du résidu dans ClH concentré.

Bien qu'une certaine cohésion règne dans nos mesures malgré cette insolubilité d'ailleurs partielle, il aurait été plus agréable de retrouver après chaque série la même valeur Δ'' pour le tube vide après nettoyage.

D'autre part, à la suite de ces calcinations, le réservoir du tube avait perdu petit à petit sa transparence, il y avait donc lieu de croire, l'atmosphère du tube étant réductrice pendant la calcination, qu'il se formait une combinaison entre le fer et la silice qui était la cause de l'opacité croissante et de l'insolubilité du résidu.

Nous avons alors décidé d'aérer l'intérieur du tube pendant la calcination.

Mais le fait de prendre à la main le tube avant de calciner n'était pas la moindre cause de cette opacité croissante, car aux hautes températures les matières grasses de la peau rendent le quartz fondu translucide. Nous avons alors pris la précaution avant chaque calcination de laver extérieurement le tube au chloroforme.

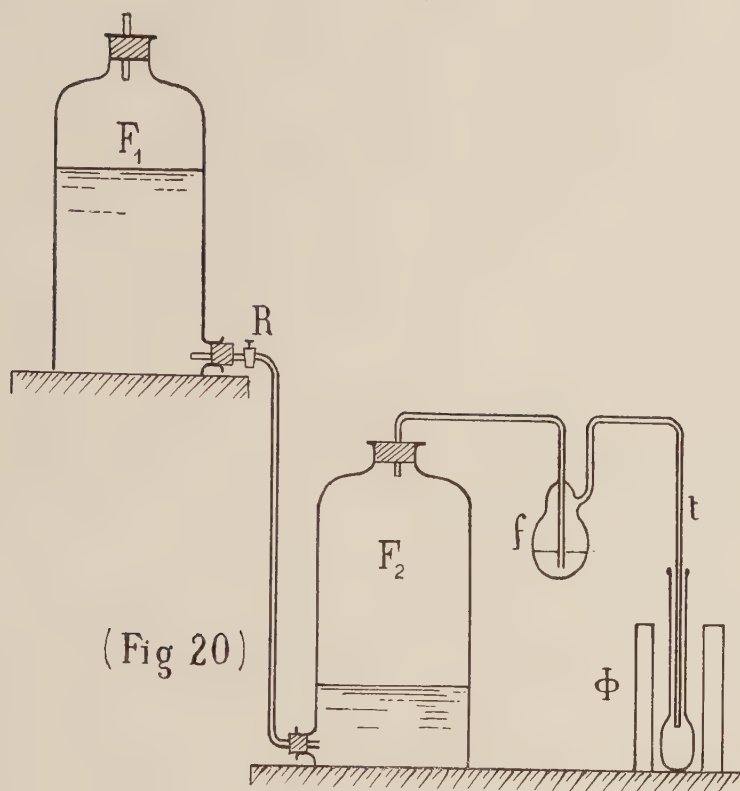
Système d'aération. — Très simple, il est représenté par la figure 20.

L'eau du flacon F_1 s'écoulant par le robinet R réglable, crée un courant d'air (dont on peut compter les bulles dans le flacon laveur f) qui aboutit par le petit tube en silice t dans le tube à expérience placé dans le four Φ .

Douzième série. — Un tube de quartz neuf ayant donné :

$$\Delta'' = - 235 \text{ (235-235-235)}$$

nous avons pris $1/10 \text{ cm}^3$ de solution, soit $4,4/1000$ de mgr. de fer et nous avons calciné 20 minutes avec un courant d'air de 14 bulles par minutes. Voici les résultats obtenus :



θ	Δ	Δ''	$[\Delta - \Delta'']$	$\Delta - \Delta''$
				m
380°	216	235	19	4,31
520°	182	235	53	12,04
640°	187,5	235	47,5	10,79
750°	207	235	28	6,36

Treizième série. — Même tube lavé et calciné.

$$\Delta'' = 219 \text{ (217-218,5-220-219-219-219)}$$

L'insolubilité partielle du résidu persiste malgré l'aération. 1/10 cm³ à siccité, puis 1/10 cm³ à nouveau, soit 8,8/1000 de mgr. de fer. Nous avons calciné encore 20 minutes avec un courant d'air de 14 bulles-minute, sauf *par erreur* à 720° où le courant d'air était très rapide.

θ	$-\Delta$	$-\Delta''$	$\Delta - \Delta''$	$\Delta - \Delta''$
				m
380°	198	219	21	2,38
520°	173,5	219	45,5	5,17
640°	181	219	38	4,31
720°	78,25	219	140,75	15,99

Notre rhéostat étant construit pour supporter 1^A, 5 et nous trouvant déjà à 1^A, 8, nous n'avons pas pu pousser plus loin le chauffage.

Remarquons pour $\frac{\Delta - \Delta''}{m}$ la valeur maximum 15,99 déjà retrouvée deux fois (8^e et 11^e séries).

Le maximum ayant lieu ici à 720°, alors qu'il se plaçait à 520° dans la série précédente, nous avons vu là un effet de refroidissement dû au fort courant d'air envoyé par erreur à 720°.

Cela nous a amené à forcer le courant d'air.

Quatorzième série. — Le tube de quartz lavé et calciné a donné :

$$\Delta'' = -221 \text{ (221-221-221-221)}$$

Nous avons pris 1/10 cm³ seulement et nous l'avons calciné à 380° pendant 4 minutes seulement avec un fort courant d'air.

La mesure faite le jeudi 21 mars 1935 a donné :

$$\Delta = - 178 \text{ (177-179-177-179-177-179)}$$

$$\text{soit } \left| \Delta - \Delta'' \right| = 43 \text{ et } \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = \frac{43}{4,4} = 9,77$$

Le tube est resté dans l'entrefer de l'aimant jusqu'au mardi suivant : 26 mars 1935 et ce jour-là a donné :

$$\Delta = - 227 \text{ (227-227-227-227-227-227)}$$

$[\Delta - \Delta''] = 6$ tout magnétisme avait disparu faisant place à un certain diamagnétisme.

Nous avons alors calciné 4 minutes encore à 380° avec le même courant d'air :

$$\Delta = - 226 \text{ (225-227-225-226-225-227)}$$

Aurions-nous eu l'oxyde de Malaguti instable ?

Quinzième série. — Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que dans la quatorzième série.

Le tube lavé séché et calciné a donné :

$$\Delta'' = - 223 \text{ (223-223-223)}$$

1/10 cm³ soit 4,4/1000 de mgr. de fer ont donné au bout de 4 minutes de calcination à 380° à fort courant d'air :

$$\Delta = - 212,5 \text{ (213-212-213-212-213-212)}$$

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 10,5 \left| \frac{\Delta - \Delta''}{m} \right| = 2,38$$

Une nouvelle calcination dans les mêmes conditions a donné :

$$\Delta = - 220,5 \text{ (220-221-220-220-221-221)}$$

$$| \Delta - \Delta'' | = 2,5, \text{ donc perte du magnétisme.}$$

Nous avons calciné 20 minutes à 380° à fort courant d'air :

$$\Delta = - 205 \text{ (204-206-205-205-204-206)}$$

$$| \Delta - \Delta'' | = 18 \quad \underbrace{| \Delta - \Delta'' |}_m = 4,09$$

Nouvelle calcination de 20 minutes à 380° à fort courant d'air :

$$\Delta = - 205$$

Nouvelle calcination de 20 minutes à 400° à fort courant d'air :

$$\Delta = - 211 \text{ donc perte de magnétisme.}$$

Nouvelle calcination de 20 minutes à 440° à fort courant d'air :

$$\Delta = - 211.$$

Rien d'intéressant.

Seizième série. — Nous avons repris le mode opératoire de la quatrième série qui s'était montré excellent mais en évaporant dans le vide phosphorique et calcinant au four électrique 20 minutes à 440° dans un fort courant d'air.

Le tube précédent préalablement lavé et calciné a donné :

$$\Delta'' = - 217 \text{ (216-218-217-217-217-217)}$$

Volume de citrate en 1/10 cc.	Masse de fer en 1/1000 de mgr.	Ecart Δ	Ecart Δ''	Ecart net	Ecart par 1/1000 mgr.
1	4,4	— 172	— 217	45	10,22
2	8,8	— 98	— 217	119	13,52
3	13,2	— 52,5	— 217	164,5	12,46
4	17,6	+ 141	— 217	358	20,34
5	22,0	+ 197	— 217	414	18,81

La croissance de l'écart par 1/1000 de mgr. doit être due au procédé d'évaporation, car dans le vide pendant l'aspiration il se crée des tourbillons qui font que le dépôt du résidu n'est jamais placé de la même manière, tout le solide vient se placer suivant une couronne et il est probable que l'oxyde au contact de la paroi qui se trouve noyé dans les dépôts successifs passe pendant les calcinations successives à l'état d'oxyde magnétique, car vraisemblablement pendant la calcination il se forme FeO comme terme intermédiaire.

Dix-septième série. — Nous avons fait quelques essais avec l'ancien système d'évaporation au bain-marie, mais pour le rendre plus rapide nous avons placé le tube contenant le citrate dans un tube à essais plongeant en grande partie dans l'eau bouillante.

Ayant une pipette graduée au 1/100^e de cm^3 bien effilée nous avons compté le nombre de gouttes correspondant à l'écoulement de 1 cm^3 de liquide. Ce nombre rigoureusement constant a été de 31 gouttes.

Une goutte contenant dès lors 1,4/1000 de mgr. de fer nous avons tenté quelques essais sur un aussi petit volume.

Le résultat tout à fait imprévu a dépassé nos espérances.

Le tube préalablement lavé, séché et calciné a donné :

$$\Delta'' = - 209 \text{ (208,5-209-209,5)}$$

Les gouttes successives ont été calcinées à 440° pendant 20 minutes à un très faible courant d'air, craignant que pour d'aussi petites quantités le courant d'air ne fasse sauter le résidu.

Nombre de gouttes	Masse de fer en 1 /1000 de mgr.	Ecart — Δ	Ecart — Δ''	Ecart net	Ecart par 1 /1000 mgr.
1	1,4	198	209	11	7,8
2	2,8	186	209	23	8,2
3	4,2	173	209	36	8,5
4	5,6	166	209	43	7,6
5	7	154	209	55	7,8
6	8,4	144	209	65	7,7

Le résultat est excellent.

Conclusion. — De toutes ces mesures il semble résulter :

1° Que l'évaporation très lente d'une solution de citrate fournit par calcination à la veilleuse du bec Bunsen une proportionnalité sûre entre la teneur en fer et l'écart magnétique à partir de 10/1000 de mgr. seulement pour un volume initial de 1/10 cm³ (4^e série).

2° Que l'évaporation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et calcination au four électrique vertical nécessite 20 minutes de chauffage à 640° sans aération pour avoir un maximum de sensibilité avec une proportionnalité probable.

3° Que l'évaporation lente au bain-marie donne des résul-

tats meilleurs parce que le dépôt est plus homogène que dans l'évaporation au vide.

4° Que l'évaporation lente suivie de calcination avec un léger courant d'air à 440° convient bien pour les très petites quantités de fer de 1 à 10/1000 de mgr. pourvu que le volume initial soit très petit : une goutte.

5° Que le résidu obtenu dans toutes ces conditions n'est jamais complètement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant.

CHAPITRE X

APPLICATION DE CE QUI PRÉCÈDE AU MICRODOSAGE DU FER DANS LE SANG

M. Gabriel Bertrand, dans son cours(107), fait remonter en 1705 la découverte de l'élément fer dans le monde végétal. Cette découverte, due à Geoffroy, fut faite avec un aimant. Plus tard, Lemery par le même artifice découvre (sans conviction d'ailleurs) le fer dans le miel.

Nous ne connaissons pas de dosage magnétique du fer dans le sang, pas plus que dans d'autres substances. Cependant MM. Chéneveau et Nicloux avaient d'octobre 1906 à janvier 1907, fait quelques essais, mais comme ils voulaient isoler du sang le fer métallique, ils furent considérablement gênés par le chlorure de sodium et abandonnèrent leurs recherches.

Etablissement d'une méthode de microdosage.

Il faut avant tout connaître la teneur en fer du sang sur lequel on opère et faire un dosage chimique. Nous avons choisi la méthode de Gabriel Bertrand et Thomas(108) légèrement modifiée :

1° *Dosage chimique.* — a) Dans une capsule de porcelaine de 10 cm. de diamètre, préalablement tarée, on pèse à 1 mgr. près, 5 cm³ de sang frais défibriné.

b) On ajoute 5 cm³ d'une solution de nitrate de magnésium pur (dans l'eau bidistillée dans le vide) à 30% pour faciliter

la dissolution de l'oxyde ferrique formé après calcination (Fleury et Marque(109) et on mélange bien avec le sang.

c) On chauffe la capsule au bain-marie bouillant jusqu'à coagulation.

d) On porte à l'étuve à 120-150° pour dessécher le caillot.

e) On calcine au four à moufle sans dépasser le rouge sombre jusqu'à obtention de cendres blanches. Il reste toujours quelques menues paillettes de carbone qui ne gênent pas.

f) On verse dans la capsule refroidie avec une pipette effilée quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur distillé en les faisant arriver le long de la paroi de la capsule sous les cendres (sinon il y a des projections). Avec un agitateur on favorise la dissolution des cendres dans l'acide. Au besoin on peut chauffer au bain-marie.

g) Quand la dissolution est terminée on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pur redistillé et on évapore à siccité au bain-marie. On chauffe un peu plus fort ensuite sur la veilleuse du Bunsen jusqu'à apparition de fumées blanches. On répète ce traitement à l'acide sulfurique et on laisse refroidir.

h) On dissout le résidu dans 10 cm³ d'acide sulfurique au dixième (acide et eaux purs) et on verse le tout dans un ballon à fond plat de 125 cm³. On lave la capsule avec quelques gouttes d'eau distillée qu'on verse également dans le ballon et on y ajoute deux ou trois pastilles de zinc pur exempt de fer et d'arsenic préparé par le procédé Bertrand(110). On ferme le ballon avec un bouchon muni d'un tube à dégagement surmonté d'un bout de tube de caoutchouc fendu sur une partie de sa longueur, ce tube étant obturé à l'autre extrémité par un bout d'agitateur.

i) Au bout d'une vingtaine de minutes, le fer étant devenu ferreux, on décante le liquide incolore dans une fiole conique sans entraîner la moindre parcelle de zinc. On lave à deux reprises le ballon avec un peu d'eau distillée ayant bouilli dix minutes et toujours sans entraîner la moindre parcelle de zinc on verse dans la fiole conique.

j) On dose le fer ferreux dans la fiole conique avec une solution titrée de permanganate et une burette graduée au $1/20^e$ de cm^3 après avoir au préalable ajouté une pincée de bicarbonate de sodium pur.

La nappe de gaz carbonique qui se forme évite toute oxydation par l'air.

2° *Dosage magnétique.* — Un tube de quartz de la balance est étalonné pour connaître son écart à vide Δ'' .

Connaissant Δ'' on verse dans le fond une goutte de sang frais défibriné.

On calcine et après refroidissement on mesure le nouvel écart soit Δ .

Si m est la masse de fer en milligramme par kilogramme de sang, p la masse en grammes d'une goutte et a l'écart par millième de milligramme de fer avec ce tube et la balance magnétique utilisés, on doit avoir :

$$m = \frac{\Delta - \Delta''}{p a}$$

avec a constant.

En effet, s'il y a m milligrammes de fer par kg de sang, il y en a $\frac{m}{1000}$ par gramme et pour p grammes (masse de la goutte) : $\frac{mp}{1000}$ ou en millièmes de milligramme mp .

Nous devons avoir, si la méthode est possible :

$$\frac{\Delta - \Delta''}{m p} = (te = a$$

d'où :

$$m = \frac{\Delta - \Delta''}{p a}$$

$\Delta - \Delta''$ s'exprime en valeur absolue et généralement en millimètres.

3° *Possibilité de la méthode.* — La possibilité de la méthode reposant sur la constance prévue de l'écart par millièrne de milligramme, c'est-à-dire le terme a des formules précédentes, nous ne nous sommes occupés que de cette constance.

Indépendamment du dosage chimique et des pesées de gouttes, la constance de a dépend, lorsqu'on sait se servir de la balance magnétique, uniquement du mode de calcination.

Mise au point de la méthode par l'étude de la calcination

Premier essai. — *Sang de lapin*¹ : a) *Dosage chimique.* — Cinq cm³ environ ont donné à la pipette calibrée 165 gouttes pesant 5 gr. 7991 et ont nécessité pour la réoxydation du fer ferreux 3 cm³ 65 de permanganate titré à l'oxalate d'ammonium, 1 cm³ correspondant à 0 mgr. 767 de fer.

Ce sang contient donc :

0 gr. 482 de fer par kilogramme.

16,9/1000 de mgr. de fer par goutte.

1. Retiré de la veine marginale de l'oreille, par le Dr Machebœuf, sur un lapin de sa collection. Je le remercie ici bien vivement.

b) *Dosage magnétique*. I. — Tube vide $\Delta'' = -218$ (diamagnétique)

1 goutte de sang séchée au bain-marie, puis dans un four électrique à 150° , puis calcinée, le tube étant vertical dans le four :

	1 minute à 330°
1	— à 350°
1	— à 380°
1	— à 400°

puis :

10 minutes à 440°

Il ne reste à peu près rien dans le tube.

$$\Delta = -201 \quad | \Delta - \Delta'' | = 17 \quad a = \frac{17}{16,9} = 1$$

II. — Le tube a été lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau.

$$\Delta'' = -210.$$

1 goutte de sang, séchée comme ci-dessus, a été calcinée 15 minutes à 440° jusqu'à disparition apparente de tout résidu.

$$\Delta = -149 \quad | \Delta - \Delta'' | = 61 \quad a = \frac{61}{16,9} = 3,6$$

III. — Le tube lavé a donné :

$$\Delta'' = -198,5$$

1 goutte de sang calcinée jusqu'à cendres blanches seulement à 440° .

$$\Delta = -199 \quad \text{écart nul} \quad a = 0$$

L'échec complet de la méthode par comparaison avec les essais sur 1 goutte de citrate (dix-septième série, chapitre IX)

et avec 1/10 cc. de citrate (quatrième série, chapitre IX), nous a amené à modifier la technique dans le deuxième essai.

Deuxième essai. — Sang de cheval. — a) Dosage chimique.

Prise d'essai. 5 cc. représentant 153 gouttes, pesant 5 gr. 6266. Permanganate nécessaire : 3 cc. 60, 1 cc. de permanganate correspondant toujours à 0 mg. 767 de fer.

Titre en fer : 0 gr. 490 par kg et 18/1000 de mgr. par goutte.

Disposant d'un assez fort volume de sang défibriné, nous en avons pesé 50 cc. le poids 52 gr. 5090 permet d'octroyer à ce sang la densité approximative 1,05.

Il en résulte :

Masse d'une goutte :	0 gr. 0367
Volume	0 cc. 035
Fer au litre	0 gr. 514

b) *Dosage magnétique.* — Si on compare la méthode du premier essai à celles utilisées pour le citrate, on remarque que cette méthode, à la température près, la même que pour la quatrième série — citrate —, ne semble pas s'appliquer; or, pour le citrate, nous chauffions au rouge à la veilleuse et ici nous n'avons pas atteint le rouge sombre. D'autre part, la température étant la même que dans la dix-septième série du citrate, la méthode n'en différerait que par l'absence d'aération. Deux essais s'imposaient donc :

- I. Calcination au rouge sombre,
- II. Calcination avec aération à 440°.

I. *Calcination au rouge sombre.* — Le tube vide ayant donné :

$$\Delta'' = - 222 \text{ (tube neuf)}$$

nous avons pris 1 goutte de sang, séchée au bain-marie, puis à 150° et nous l'avons calcinée à 520°.

$$\Delta = - 175$$

$$| \Delta - \Delta'' | = 47 \quad a = \frac{47}{18} = 2,61$$

II. *Calcination avec aération à 440°.* — Le tube lavé et séché a donné :

$$\Delta'' = - 219$$

La goutte de sang, séchée comme précédemment, a été calcinée avec courant d'air. Le dépôt de matières brunes qui se forme dans les parties froides du tube s'est déposé en grande partie sur le tube d'aération.

$$\Delta = - 184$$

$$| \Delta - \Delta'' | = 35 \quad a = \frac{35}{18} = 1,94$$

III. *Calcination avec oxydation en fin d'opération à 440°.* — Un autre tube propre ayant donné :

$$\Delta'' = - 184$$

nous avons pris une goutte de sang, séchée comme ci-dessus, nous l'avons calcinée à 440° et lorsque le résidu noir a été réduit au minimum, nous avons laissé refroidir et nous avons ajouté un cristal de nitrate d'ammonium. Remis dans le four, une déflagration s'est produite et la balance a donné :

$$\Delta = 175$$

$$\Delta = 84$$

$$|\Delta - \Delta''| = 100 \quad a = \frac{100}{18} = 5,55$$

IV. *Calcination avec tube horizontal à 620°.* — Nous avons alors pensé que si le tube était horizontal les gaz remplissant le réservoir pendant la calcination seraient moins entraînés par les courants de convection et que peut-être le résidu brunâtre formé sur les parties froides du tube qui entraînent peut-être du fer resterait dans le réservoir où il se calcinerait.

Le tube lavé et séché (de même que dans I) ayant donné :

$$\Delta'' = 230,5$$

nous avons séché la goutte de sang comme précédemment puis calciné brutalement à 620°, *mais nous n'avons introduit le tube dans le four que lorsque ce dernier a accusé une température stable.*

Dans ces conditions la calcination très rapide a duré 12 minutes et a donné

$$\Delta = 113,5$$

$$|\Delta - \Delta''| = 117 \quad a = \frac{117}{18} = 6,50$$

Troisième essai. — *Sang de cheval différent du précédent.*

a) *Dosage chimique.* — 150 gouttes de sang pesant 5 gr. 6792 ont nécessité 3 cc. 67 de permanganate.

50 cc. ont pesé 53 gr. 5490.

Les caractéristiques de ce sang sont donc :

Densité : 1,07,
 Titre en fer au litre : 0 gr. 530
 Titre en fer au kgr. : 0 gr. 4956, soit 0 gr. 0496
 Masse d'une goutte : 0 gr. 0378
 Titre par goutte : 18,7 / 1000 de mgr.
 Volume : 0 cm³ 035.

b) *Dosage magnétique.*

I. *Calcination avec tube horizontal à 630°.*

Le tube précédent, lavé et séché, ayant donné :

$$\Delta'' = - 215$$

nous avons opéré avec une goutte, exactement comme ci-dessus (deuxième essai, IV)

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 122 \quad \Delta = - 193$$

$$a = \frac{122}{18,7} = 6,52$$

II. *Calcination avec tube vertical et oxydation en fin d'opération à 440°.* — Le tube propre a donné :

$$\Delta'' = - 205$$

Une goutte, traitée comme dans le deuxième essai III par le nitrate d'ammonium, a donné :

$$\left| \Delta - \Delta'' \right| = 106 \quad \Delta = - 99$$

$$a = \frac{106}{18,7} = 5,66$$

III. *Calcination en présence de nitrate de magnésium à 440°.*

Nous avons pensé qu'avec le nitrate de magnésium le résidu serait entièrement soluble dans ClH après calcination et NO³Mg jouerait le même rôle oxydant que NO³(NH⁴)².

L'essai s'est montré infructueux. Le résidu est bien soluble mais l'écart $|\Delta - \Delta''|$ est très faible. On a eu en effet :

$$\Delta'' = -191 \quad \Delta = -166,5 \quad |\Delta - \Delta''| = 24,5 \quad a = \frac{24,5}{18,7} = 1,3$$

Un essai avec le chlorate de potassium en fin de calcination n'a pas été plus heureux.

Quatrième essai. — Troisième échantillon de sang de cheval.

a) *Dosage chimique :*

153 gouttes pesant 5 gr. 8045 ont nécessité 3 cc. 9 de permanganate.

50 cc. ont pesé 52 gr. 545.

Caractéristiques :

Densité : 1,05

Titre en fer au litre : 0 gr. 541

Masse d'une goutte : 0 gr. 0379

Volume : 0 cm³ 0360

Titre en fer au kg. : 0 gr. 515

Titre par goutte : 19,5/1000 de mgr.

b) *Dosage magnétique.*

La méthode au nitrate d'ammonium exigeant un réactif et beaucoup de prudence pendant la déflagration, nous l'avons abandonnée et nous avons calciné avec tube horizontal 12 minutes à 620°.

$$\Delta'' = -202 \quad \Delta = -76$$

$$|\Delta - \Delta''| = 126 \quad a = \frac{126}{19,5} = 6,46 \text{ soit } 6,5$$

Cinquième essai. — Quatrième échantillon de sang de cheval.

a) *Dosage chimique.*

155 gouttes pesant 5 gr. 7996 ont nécessité 4 cc. 7 de permanganate.

50 cc. ont pesé 52 gr. 720.

Caractéristiques :

Densité : 1,05

Titre en fer au kg. 0 gr. 621

Titre fer au litre : 0 gr. 652

Titre par goutte : 23,2/1000 mg.

Masse d'une goutte : 0 gr. 0374

Volume : 0 cc. 0356.

b) *Dosage magnétique :*

Même procédé. Température 620°-630°.

$$\Delta'' = -192$$

$$\Delta = -39$$

$$|\Delta - \Delta''| = 153 \quad a = \frac{153}{23,2} = 6,59$$

c) *Autre dosage magnétique :*

Même procédé, même température.

$$\Delta'' = -183$$

$$\Delta = -32$$

$$|\Delta - \Delta''| = 151 \quad a = \frac{151}{23,2} = 6,50$$

La moyenne, en toute rigueur, 152 donnait :

$$a = \frac{152}{23,2} = 6,55$$

Sixième essai. — Cinquième échantillon de sang de cheval.

a) *Dosage chimique.*

157 gouttes pesant 5 gr. 9047 ont nécessité 5 cc. 1 de permanganate.

50 cc. ont pesé 53 gr. 032

Caractéristiques :

Densité : 1,06

Titre en fer au kg : 0 gr. 662

Titre fer, litre : 0 gr. 702

Titre par goutte : 24,9/1000 de mgr.

Masse d'une goutte : 0 gr. 0376

Volume : 0 cc. 0354

b) *Dosage magnétique* :

Même procédé, même température.

$$\Delta'' = -190,5$$

$$\Delta = -27,5$$

$$|\Delta - \Delta''| = 163 \qquad a = \frac{163}{24,9} = 6,54$$

Conclusion. — Le résultat régulier de nos cinq derniers essais nous permet d'affirmer que la méthode de dosage magnétique est non seulement possible, mais au point. La constante a valant 6,5 pour le tube et la balance utilisée, la formule à appliquer devient :

$$m = \frac{|\Delta - \Delta''|}{6,5 p}$$

Quelle précision peut-on en attendre ?

L'erreur maximum commise sur $|\Delta - \Delta''|$ est de deux unités, on peut donc répondre de $\frac{2}{6,5} = 0,3/1000$ de mgr; comme le titre en sang est de l'ordre de 500 milligrammes

au litre, en multipliant cette erreur par le nombre de gouttes au litre qui est moyenne 28571, cela donne 8,5 mgr. Admettons 10 milligrammes d'erreur, la précision est donc de 2%.

Temps nécessaire. — Si on compte l'étalonnage du tube, le temps nécessaire est de l'ordre de 35 à 40 minutes, mais le tube étant étalonné, il faut 20 à 25 minutes seulement.

Avantages de la méthode. — Elle permet de suivre jour par jour les progrès d'une médication contre l'anémie puisqu'il suffit d'une goutte de sang à prélever. Mais le gros avantage c'est l'inutilité des réactifs et, par suite, pas de souci de purification et l'usage d'un seul récipient n'entraînant ni pertes par transvasement, ni souillures par les poussières atmosphériques.

Inconvénients. — Elle exige une discipline rigoureuse du travail. La goutte de sang doit être mesurée toujours avec la même pipette pour en connaître son volume et sa masse.

La dessiccation doit se faire d'abord au bain-marie en plongeant le tube de la balance dans un tube à essais aux $3/4$ immergé dans l'eau bouillante, puis au four électrique porté à 150^{ol} .

La calcination doit être rapide et pour cela il faut attendre que la température soit de 620° - 630° et équilibrée avant d'introduire le tube. Le temps de calcination dans ces conditions est de l'ordre de 12 minutes.

Mais le gros inconvénient est l'insolubilité partielle du résidu².

On trouvera dans une note à l'Académie des Sciences (111) le résumé de ce chapitre.

1. Nous avons utilisé constamment deux fours, l'un pour la dessiccation, l'autre pour la calcination, le premier vertical, le deuxième horizontal.

2. Cependant, quelques essais de dissolution par ClH en présence de chlorure stanneux à chaud semblent concluants.

CHAPITRE XI

MICRODOSAGE DU FER DANS LE SANG EN PRÉSENCE DE PHOSPHATES MINÉRAUX

M. le Professeur G. Bertrand, dans son cours(107), passant en revue les diverses méthodes de dosage du fer dans les milieux biologiques, montre qu'aucune des méthodes chimiques employées dans les analyses minérales courantes, ne donne de bons résultats en présence de l'ion phosphorique. Il était donc naturel de voir si dans le microdosage magnétique la présence de PO_4H^3 gênait également.

Dans les méthodes chimiques, la gêne serait due à la formation de complexes, probablement des esters phosphoriques. Si ces complexes résistent à la calcination, il est clair que l'ion Fer doit être dissimulé au point de vue magnétique, comme l'ont montré P. Pascal et M^{me} Cotton-Feytis dans l'étude de quelques complexes.

La méthode de dosage du fer dans le sang étant au point, nous nous sommes contentés d'ajouter du phosphate et nous avons opéré comme d'habitude.

Première expérience. — Le tube de la balance donnant $\Delta'' = -158,5$ a donné, après addition d'une goutte de sang : $\Delta = -22$.

$$(\Delta - \Delta'') = +136,5$$

La goutte pesant 0 gr. 037 et la constante de l'appareil étant 6,5, la masse de fer par kilogramme de sang était donc :

$$m = \frac{|\Delta - \Delta''|}{pa} = \frac{136,5}{0,037 \times 6,5} = 567 \text{ milligr.}$$

Deuxième expérience. — Nous avons fait une solution de phosphate d'ammonium monobasique à 1/100 de molécule au litre. Comme le sang étudié contient 1/100 d'atome de fer, ces liqueurs se correspondent exactement.

Le tube de la balance ayant donné $\Delta'' = -129$, nous avons ajouté une goutte de solution de phosphate et une goutte de sang, l'une et l'autre mesurées avec la même pipette calibrée. Après calcination $\Delta = -112,5$ $|\Delta - \Delta''| = +16,5$ ce qui correspondrait, avec les constantes ci-dessus, à :

$$m = \frac{16,5}{0,037 \times 6,5} = 68 \text{ milligr.}$$

de fer par kilogramme de sang.

Donc la présence de phosphate en proportion équivalente à la teneur en fer dissimule plus de 88 % de fer.

Troisième expérience. — Le phosphate d'ammonium, ayant deux hydrogènes acides, aurait pu salifier la presque totalité du fer, et comme les sels minéraux de fer ne donnent pas à la calcination de résidu magnétique, il nous a paru bon de faire un essai avec le phosphate trisodique.

En opérant comme ci-dessus avec une solution contenant 1/100 de molécule de $\text{PO}^4\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ au litre, nous avons obtenu :

$$\Delta'' = -135$$

$$\Delta = -135$$

$$[\Delta - \Delta''] = 0$$

Tout le fer s'est trouvé dissimulé.

Conclusion. — La conclusion qui s'impose est qu'en présence d'une proportion notable de phosphates il reste à la calcination un résidu non magnétique. Quant à la nature de ce résidu, nous ne savons rien de certain.

CONCLUSIONS

1° La balance magnétique Curie-Chéneveau est un appareil donnant des résultats très fidèles à 1 ou 2 % près, mais exigeant une position rigoureusement définie et constante du tube dans l'entrefer.

2° Les modifications que les différents auteurs ont apportées à cet instrument ne sont pas indispensables.

3° La mesure des coefficients d'aimantation des liquides peut se faire avec une précision de 0,5 à 1 % avec le tube à gros réservoir et à étranglement préconisé dans ce travail.

4° Cette mesure peut se faire sans effectuer de pesée si l'on est en présence d'un corps pur à densité définie.

5° Les coefficients d'aimantation des liquides organiques étudiés sont les mêmes que ceux trouvés par P. Pascal avec un appareil différent.

6° Le pyrrol et la nicotine dont on ne connaissait pas le coefficient d'aimantation obéissent à la loi d'additivité chimique.

7° La mesure des constantes magnétiques des solides pulvérisés est peu sûre par le procédé ordinaire, mais paraît plus assurée en noyant le solide dans un liquide ne le dissolvant pas et dont les constantes ont été préalablement mesurées.

Cela se vérifie bien pour les sulfocyanates de potassium

et d'ammonium dont le coefficient d'aimantation était encore inconnu.

8° La loi d'additivité appliquée aux solutions est assez incertaine en raison sans doute des phénomènes d'hydrolyse et d'ionisation, mais surtout de l'impureté générale des corps dits purs.

9° Le fer des solutions de citrate ferrique et du sang peut être dosé magnétiquement en s'astreignant à une technique rigoureuse avec une précision de 2% et une prise d'essai d'une goutte étalonnée.

10° Le dosage est impossible en présence de phosphates minéraux. Quant à la nature du résidu la complexité de l'étude magnétique des oxydes de fer, exposée au chapitre VIII ne nous permet pas de répondre, il faut s'en tenir aux hypothèses.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **P. Curie.** — *Sur les propriétés magnétiques des Corps.* Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Paris, 1895.
- (2) **Langevin.** — *C. R.*, t. 139, p. 1204, 1905.
- (3) **P. Curie et C. Chéneveau.** — Sur un appareil pour la détermination des Constantes magnétiques. (*J. de Phys.*, t. 2, 4^e série, p. 796, 1903.)
- (4) **P. Curie.** — *Œuvres.* Gauthier-Villars édit., Paris, 1908, p. 594.
- (5) **P. Sève.** — *Sur la détermination de la susceptibilité magnétique de l'eau.* Thèse. Gauthier-Villars, édit. Paris, 1912 et *Ann. de Chim. et de Phys.* (8), t. 27, pp. 189-425, 1912.
- (6) **G. Meslin.** — *Ann. de Chim. et de Phys.* (8), t. 7, pp. 145-194, 1906.
- (7) **C. Courty.** — *Sur la mesure des faibles susceptibilités magnétiques.* (Diplôme d'Etudes supér. de Phys. Fac. Sc. Lyon, 1925.)
- (8) **Hoare.** — *Nature*, n^o 3335, t. 132, Sept. 1933, p. 514.
- (9) **D^r Francina.** — *Sur quelques propriétés physiques des eaux minérales.* Thèse de doctorat en Médecine; Maloine édit., Paris, 1906.
- (10) **Shukoff (Ivan).** — Sur les oxydes magnétiques du chrome. (*C. R.*, t. 146, 1908, p. 1396.)
- (11) **Urbain.** — *C. R.*, t. 146, 1908, pp. 406 et 922; t. 149, 1909, p. 37; t. 150, 1910, p. 913; t. 152, 1911, p. 141.
Urbain et Jantsch. — *C. R.*, t. 147, 1908, p. 1286.
- (12) **P. Pascal.** — *C. R.* t. 149, 1909, p. 342; t. 150, 1910, pp. 1054-1514.
- (13) **Feytis (Mlle).** — *C. R.* t. 152, 1911, p. 708; t. 153, 1911, p. 668; t. 156, 1913, p. 886.
- (14) **Hanriot et Raoult.** — *C. R.*, t. 153, 1911, p. 189; t. 155, 1912, p. 1085.
- (15) **R. Walach.** — *C. R.*, t. 159, 1914, p. 49.

- (16) **R. Hadfield, C. Chéneveau, C. Géneau.** — *C. R.*, t. 146, 1918, p. 390.
- (17) **Leroux.** — *C. R.* t. 156, 1913, p. 1764.
- (18) **Canac et Tassilly.** — *C. R.* t. 158, 1914, p. 119.
- (19) **Mlle S. Veil.** — *C. R.* t. 170, 1920, p. 939.
- (20) **C. Chéneveau.** — *C. R.* t. 150, 1910, p. 1317.
- (21) **Wolfers.** — *Mesures magnétochimiques.* — (Dipl. d'Etudes sup. de Phys., Paris, Gauthier-Villars, imprim. 1914.)
- (22) **G. Grenet.** — Sur les propriétés magnétiques des roches. (*Ann. de Phys.* X^e série), t. 13, 1930, pp. 263-348.
- (23) **F. W. Gray et J. Farquharson.** — *J. of scientific instr.*, Cambridge Univ. Press, London. T. IX, n^o 1, 1932, p. 1 et suiv.
- (24) **C. Chéneveau et C. Courty.** — *C. R.*, t. 194, 1932, p. 75.
- (25) **Ishiwara.** — *Scientific Reports of the Tôhoku Imperial Univ.*, Séries 1., T. 3, 1914, p. 303; t. 5, 1916, p. 53; t. 9, 1920, p. 233.
- (26) **Isnardi et Gans.** — *Ann. der Physik*, t. 61, 1920, p. 585.
- (27) **P. Pascal.** — *C. R.*, t. 152, 1911, p. 862 et 1010.
- (28) **C. Courty et C. Chéneveau.** — *C. R.* t. 194, 1932, p. 2197
- (29) **P. Pascal.** — *C. R.*, t. 147, 1908, pp. 56, 242 et 742.
- (30) **C. Chéneveau.** — Sur les propriétés magnétiques du cuivre. (*J. de Phys.*, 4^e série, t. 9, 1910, p. 163.)
- (31) **P. Pascal.** — *C. R.*, t. 156, 1913, p. 323; t. 158, 1914, p. 37.
- (32) **P. Pascal.** — *C. R.*, t. 173, 1921, pp. 144 et 712; t. 174, 1922, pp. 457 et 1698; t. 175, 1922, p. 1063.
- (33) **P. Pascal.** — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (8^e série), t. 19, 1910, p. 32.
- (34) **P. Pascal.** — *Ann. Chim. et de Phys.*, (8^e série), t. 25, 1912, pp. 322, 323, 326.
- (35) **Pinner.** — *Ber. deut. chem. Ges.*, t. 25, p. 2816; t. 26, pp. 295, 771; t. 27, pp. 1058, 2864; t. 28, p. 460.
Pinner et Wolfenstein. — *Ibid.*, t. 24, pp. 61, 1376; t. 25, p. 1429.
- (36) **C. Chéneveau.** — *C. R.*, t. 186, 1928, p. 1102.
- (37) **Hocart.** — *C. R.*, t. 158, 1914, p. 37.
- (38) **P. Pascal.** — *Mesures inédites.*
- (39) **Abraham et Sacerdote.** — *Recueil de Constantes physiques.* Gauthier-Villars, édit., 1913, p. 362.
- (40) **Rüdorff.** — *Ber.*, t. 2, 1869, p. 68.
- (41) **Laszczyński.** — *Ber.*, t. 27, 1894, p. 2285.

- (42) **P. Pascal.** — *C. R.*, t. 176, 1923, p. 1888.
- (43) **S. Ramachandra Rao** et **G. Sivaramakrishnan.** — *Nature*, t. 128, 1931, p. 872.
- (44) **J. Farquharson.** — *Nature*, t. 129, 1932, p. 25.
- (45) **J. F. Spencer** et **C. G. Trew.** — *Nature*, t. 129, 1932, p. 95.
- (46) **J. Farquharson.** — *Phil. Mag.*, t. 12, 1931, p. 283.
- (47) **E. Cotton-Feytis** (Mme). — *Ann. de Chim.*, (10^e série), t. 4, 1925, p. 9.
- Feytis** (Mlle). — Conférence du 11 juin 1913 sur le paramagnétisme appliqué à l'étude des sels métalliques. (Publ. de la Soc. de Chim. Phys. VII, Hermann, édit.)
- (48) **Moissan.** — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5^e série), t. 21, 1880, p. 224.
- (49) **G. Chaudron.** — Etude des réactions réversibles. (*Ann. de Chim.*, (9^e série) t. 16, 1921, p. 221.)
- (50) **Debray.** — *C. R.*, t. 45, 1857, p. 1019.
- (51) **P. Weiss.** — *J. de Phys.*, 1903, p. 796.
- (52) **Chévenard.** — *C. R.*, t. 172, 1921, p. 322.
- (53) **Chaudron** et **Forestier.** — *C. R.*, t. 179, 1924, p. 763.
- (54) **Hilpert** et **Beyer.** — *Ber.*, t. 44, 1911, pp. 608 et 1618.
- (55) **Malaguti.** — Sur le sesquioxyde de fer attirable à l'aimant. (*Ann. Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. 69, 1863, p. 214).
- (56) **Lallemand.** — *Rev. des Soc. sav.*, du 29 mai 1863, p. 310.
- (57) **de Luca.** — *C. R.*, t. 51, 1860, p. 333.
- (58) **de Luca.** — *C. R.*, t. 55, 1862, p. 615.
- (59) **Malaguti.** — *C. R.*, t. 55, 1862, p. 350.
- (60) **Malaguti.** — *C. R.*, t. 55, 1862, pp. 634 et 714.
- (61) **Robbins.** — *C. R.*, t. 56, 1863, p. 386.
- (62) **Malaguti.** — *C. R.*, t. 56, 1863, p. 467.
- (63) **Bouchonnet.** — Thèse de Sc. Phys. Paris 1913.
- (64) **Baudisch** et **Welo.** — *Phil. Mag.*, t. 6, 1925, pp. 50 et 399.
- (65) **Honda** et **Soné.** — *Ann. d. Physik.*, t. 4, 1910, p. 1027.
- (66) **A. Serres** (Mlle). — *C. R.*, t. 188, 1929, p. 1239.
- (67) **Michel** et **Chaudron.** — *C. R.*, t. 200, 1935, p. 2171.
- (68) **Sosman** et **Posnjak.** — *J. Washington Acad. Sci.*, t. 15, 1925 p. 329.
- (69) **Chevallier.** — *C. R.*, t. 180, 1925, p. 1473.
- (70) **Chaudron** et **Huggett.** — *C. R.*, t. 186, 1928, p. 1617.
- (71) **Sachse.** — *Z. physik. Chem.* (A), t. 148, 1931, p. 401.
- (72) **J. Huggett.** — Application de l'analyse thermomagnétique

- à l'étude des oxydes et des minerais de fer (*Ann. de Chim.*, 10^e série, t. II, 1929, p. 447.)
- (73) **Girard**. — *Bull. Soc. Chim. de France*, t. 10, 1932, p. 100.
- (74) **Hilpert**. — *Ber.*, t. 42, 1909, p. 2255.
- (75) **Welo et Baudisch**. — *Phil. Mag.*, (7), t. 3, 1927, p. 399.
- (76) **Albrecht**. — *Ber.*, t. 62, 1929, p. 1475.
- (77) **L. Blanc**. — Etude de quelques transformations observées au cours de la calcination des sesquioxides de fer, de chrome, d'aluminium. (*Ann. de Chim.* 10^e série, t. 6, 1926, p. 18.)
- (78) **Wedekind et Albrecht**. — *Ber.*, t. 59, 1926, p. 1726.
Wedekind et Albrecht. — *Ber.*, t. 60, 1927, p. 2243.
- (79) **Chaudron et Girard**. — *C. R.*, t. 192, 1931, p. 97.
- (80) **Herroun et Wilson**. — *Proc. Phys. Soc.*, t. 33, 1921, p. 200.
- (81) **Meyer**. — *Ann. de Phys.*, t. 68, 1899, p. 325; t. 69, 1899, p. 236; t. I, 1900, p. 664.
- (82) **S. Veil (Mlle)**. — L'évolution suivie par des mesures de magnétisme des hydroxydes métalliques au sein de l'eau. (*Ann. de Chim.*, 10^e série, t. 5, 1926, p. 135.)
- (83) **A. Quartaroli**. — Sulla relazione fra il paramagnetismo dei composti e la forma di combinazione. (*Gazz. chim. ital.*, t. 46, 1916, p. 219.)
- (84) **Péan de Saint Gilles**. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3^e série), t. 46, 1857, p. 47.
- (85) **Berzélius**. — *Ann. Ph. Ch. Pogg.*, t. 41, 1844, p. 1; *Progrès de la Chimie*, t. 5, 1840, p. 2 (traduction française).
- (86) **L. Wöhler**. — *Zeit. Chem. Ind. Kolloide*, t. 11, 1912, p. 241.
- (87) **Riecke et Endell**. — *Cent. Min. Geol.*, 1914, p. 140.
- (88) **Böhm et Niclassen**. — *Zeit. anorg. Chem.*, t. 132, 1924, p. 2.
- (89) **Böhm**. — *Zeits. anorg. allgem. Chem.*, t. 149, 1925, p. 217.
- (90) **Hedwall**. — *Zeits. anorg. allgem. Chem.*, t. 120, 1922, p. 327.
- (91) **Sosman et Hostetter**. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, 1916, p. 807.
- (92) **Chaudron et Forestier**. — *C. R.*, t. 182, 1926, p. 777.
- (93) **Forestier et Chaudron**. — *C. R.*, t. 181, 1925, p. 509.
- (94) **Forestier**. — Transformations magnétiques du sesquioxide de fer, de ses solutions solides et de ses combinaisons ferromagnétiques (*Ann. de Chim.*, 10^e série, t. 9, 1928, p. 316).
- (95) **Forestier et Galland**. — *C. R.*, t. 193, 1931, p. 733.
- (96) **Forestier et Guiot-Guillain**. — *C. R.*, t. 199, 1934, p. 720.
- (97) **Matsubara**. — *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. 24, 1922.

- (98) **Eastman** et **Evans**. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 46, 1924, p. 888.
 - (99) **Groeble** et **Oberhoffer**. — *Stahl und Eisen*, t. 47, 1927, p. 1984.
 - (100) **Schenck**. — *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. 166, 1927, p. 43.
 - (101) **Wyckoff** et **Crittenden**. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 47, 1925, p. 2876.
 - (102) **Tritton** et **Hanson**. — *Iron and Steel Institute* (sept. 1924).
 - (103) **Schönert**. — *Zeits. f. anorg. Chem.*, 1926, p. 220.
 - (104) **Schenck**. — *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. 166, 1927, p. 113.
 - (105) **Duch**. — *Bull. Soc. Chim. de France* (5^e série), t. 2, 1935, p. 1092.
 - (106) **Maurain**. — *J. de Phys.*, (4^e série), t. 1, 1902, p. 151.
 - (107) **Gab. Bertrand**. — *Cours de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris*.
 - (108) **Gab. Bertrand** et **P. Thomas**. — *Guide pour les manipulations de Chimie biologique* (Dunod, éd.), 1919, p. 32.
 - (109) **Fleury** et **Marque**. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, t. 11, 1929, p. 1123.
 - (110) **Gab. Bertrand**. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (7^e série), t. 29, 1903, note de la page 260.
 - (111) **Cl. Courty**. — Microdosage magnétique du fer dans le sang. (*C. R.*, t. 201, 1935, p. 362.)
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER. — CLASSIFICATION DES SUBSTANCES AU POINT DE VUE MAGNÉTIQUE.....	13
Substances ferromagnétiques	13
Substances paramagnétiques	14
Substances diamagnétiques	15
Constantes magnétiques.....	16
Théorie de Langevin.....	21
CHAPITRE II. — DESCRIPTION ET THÉORIE DE L'APPAREIL DE P. CURIE ET C. CHÉNEVEAU DIT « BALANCE MAGNÉTIQUE » ET CONSIDÉRATIONS DES AUTEURS QUI L'ONT UTILISÉ.....	24
Historique	24
Description et théorie du premier appareil de P. Curie....	24
Description et théorie du premier modèle de balance magné- tique Curie-Chéneveau.....	27
Mesure d'un coefficient d'aimantation.....	30
Considérations des auteurs ayant utilisé ce premier modèle.	32
Deuxième modèle de balance magnétique Curie-Chéneveau.	34
CHAPITRE III. — ETUDE PERSONNELLE DE L'APPAREIL ET MESURE DES COEFFICIENTS D'AIMANTATION DE QUELQUES LIQUIDES PURS.....	43
1° La suspension du tube.....	43
2° Marche de la mesure elle-même.....	46
3° Le remplissage du tube.....	56
CHAPITRE IV. — NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DES χ DES LIQUIDES EN PASSANT PAR LES SUSCEPTIBILITÉS.....	64
Mesure directe des susceptibilités.....	64
<i>Application à quelques liquides organiques</i>	69
1° Benzène.....	69
2° Tétrachlorure de carbone.....	69

3° Chloroforme.....	70
4° Alcool éthylique absolu.....	70
5° Pyridine	70
6° Pyridine dite pure du commerce.....	71
7° Solution aqueuse de pyridine	72
<i>Autres mesures sur un autre tube.....</i>	73
1° Quinoléine	74
2° Pyrrol	75
3° Nicotine	78
Marche d'une mesure.....	79
Remarques	81
4° Cicutine	86
CHAPITRE V. — ETUDE DE QUELQUES SOLIDES PULVÉRISÉS.....	88
Chlorure de sodium.....	89
Résultat.....	91
Chlorure de potassium.....	93
Résultat.....	94
Chlorure d'ammonium.....	95
Résultat.....	96
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	96
Résultat.....	97
<i>Conclusion</i>	97
CHAPITRE VI. — SOLIDES NOYÉS DANS UN LIQUIDE NE LES DISSOLVANT PAS.....	100
Première expérience	100
Deuxième expérience.....	101
Troisième expérience	102
Quatrième expérience.....	102
Cinquième expérience.....	103
Résultats	103
Discussion	104
<i>Application de cette méthode au sulfocyanate de potassium avec un tube de gros calibre</i>	105
Résultats et remarques	112
<i>Sulfocyanate d'ammonium et eau distillée.....</i>	115
<i>Conclusion</i>	116
CHAPITRE VII. — QUELQUES ESSAIS SUR L'ADDITIVITÉ DES SOLUTIONS	119
Première série	120
Deuxième série	122
Troisième série	122
Quatrième série	123
Cinquième série	125
Remarques	126
<i>Mesures avec le gros tube à étranglement</i>	127
<i>Conclusion</i>	132

CHAPITRE VIII. — MAGNÉTISME DES OXYDES DE FER. — ETAT ACTUEL DE LA QUESTION	133
Protoxyde	133
Oxyde salin	134
Sesqui oxyde	134
a) Rhomboédrique	136
b) Cubique	137
Hydroxyde ferreux	138
Hydrate d'oxyde salin	138
Monohydrates de sesquioxyde	138
Gels de sesquioxyde	139
Ferrites	142
Remarques de Hugett	143
CHAPITRE IX. — ESSAI DE DOSAGE MAGNÉTIQUE D'UNE SOLUTION DE CITRATE FERRIQUE	145
Difficultés rencontrées dans les précédentes séries	159
Conclusion	166
CHAPITRE X. — APPLICATION DE CE QUI PRÉCÈDE AU MICRODOSAGE DU FER DANS LE SANG	168
Etablissement d'une méthode de microdosage	168
1° Dosage chimique	168
2° Dosage magnétique	170
Mise au point de la méthode par l'étude de la calcination	171
Conclusion	179
CHAPITRE XI. — MICRODOSAGE DU FER DANS LE SANG EN PRÉSENCE DE PHOSPHATES MINÉRAUX	181
Conclusion	183
CONCLUSIONS	185
BIBLIOGRAPHIE	187

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES
DE L'EAU LOURDE D²O

VU ET APPROUVÉ :

Paris le 25 octobre 1935

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Imprimerie spéciale de la Librairie L. Rodstein, Paris

